RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 novembre 1907.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Osservazioni delle comete* c *Giacobini*, d *Daniel ed* e *Mellish 1907 fatte all'equatoriale Steinheil-Cavignato del R. Osservatorio astronomico al Collegio Romano.* Nota del Socio E. Millosevich.

La cometa *c* 1907 fu scoperta l'1 giugno 1907 dall'astronomo Giacobini a Nizza: si presentò debolissima e non potè essere osservata che per breve tempo. La cometa *d* 1907 fu scoperta dall'astronomo Daniel il 9 giugno a Princeton (U. S. A.): l'astro divenne splendido e fu visibile ad occhio nudo per un notevole periodo di tempo, anzi, nei riguardi del nostro emisfero, è la cometa più interessante che sia apparsa dal 1882 in poi, benchè non abbia assunto proporzioni di sviluppo di coda eccezionali, nè apparenza di grande splendore. La cometa *e* 1907 fu scoperta dall'astronomo Mellish a Madison (Visc.) il 13 ottobre; essa non potè essere osservata che una sola volta al Collegio Romano per ingiuria di cielo.

Cometa *c* 1907

Data	T. M. R. C. R.	α apparente	δ apparente	Osserv.e
giugno 5	$10^h\ 1^m55^s$	$10^h31^m19^s.03$ (9.639)	$+23°35'45''.6$ (0.632)	M
» 5	10 24 42	10 31 23.09 (9.656)	+23 35 42. 6 (0.655)	Z
» 8	10 4 52	10 44 24.32 (9.639)	+23 7 55. 4 (0.657)	M
» 12	9 26 22	11 1 48.36 (9.594)	+22 23 37. 3 (0.603)	M
» 12	9 51 47	11 1 52.28 (9.623)	+22 23 16. 6 (0.629)	Z

Cometa *d* 1907

giugno	16	$14^h57^m58^s$	$0^h\ 7^m19^s.65$ (9n.544)	+ 0°27′55″.7 (0. 765)	Z
»	18	14 2 13	0 13 17. 60 (9n.604)	+ 0 57 54. 7 (0. 764)	Z
»	21	14 33 20	0 23 0. 03 (9n.571)	+ 1 46 17. 1 (0. 759)	Z
»	30	14 44 14	0 56 35. 37 (9n.556)	+ 4 28 8. 4 (0. 744)	Z
luglio	4	15 9 12	1 14 24. 32 (9n.523)	+ 5 49 57. 9 (0. 731)	Z
»	5	14 40 2	1 19 4. 67 (9n.566)	+ 6 10 50. 1 (0. 735)	Z
»	11	14 13 9	1 50 43. 25 (9n.606)	+ 8 26 7. 9 (0. 732)	Z
»	18	14 13 12	2 35 45. 14 (9n.621)	+ 11 16 46. 7 (0. 723)	Z
»	26	15 13 38	3 39 19. 87 (9n.604)	+ 14 26 29. 1 (0. 692)	Z
»	31	15 0 49	4 24 17. 01 (9n.642)	+ 16 0 25. 8 (0. 711)	Z
agosto	7	15 49 54	5 30 45. 61 (9n.633)	+ 17 14 50. 8 (0. 692)	Z
»	10	15 51 28	5 58 48. 55 (9n.642)	+ 17 23 5. 2 (0. 701)	Z
»	14	15 54 54	6 34 53. 51 (9n.650)	+ 17 13 38. 3 (0. 713)	Z
»	18	15 40 45	7 8 50. 16 (9n.658)	+ 16 45 3. 9 (0. 759)	Z
»	18	16 1 16	7 8 57. 57 (9n.660)	+ 16 44 45. 2 (0. 748)	T
»	22	15 54 48	7 40 47. 29 (9n.657)	+ 16 1 42. 2 (0. 740)	B
»	22	16 4 48	7 40 50. 57 (9n.655)	+ 16 1 35. 3 (0. 734)	Z
»	26	16 37 50	8 10 53. 10 (9n.648)	+ 15 6 58. 1 (0. 726)	Z

Cometa *e* 1907

ottobr.	19	$17^h15^m30^s$	$8^h13^m22^s.75$ (9.n110)	− 6°53′38″.8 (0. 817)	Z

Eccettuate tre osservazioni mie, una spettante al dott. Bianchi ed una al dott. Tringali, tutte le altre si debbono al dott. Giovanni Zappa.

Paletnologia. — *Le armi più antiche di rame e di bronzo.* Memoria del Socio A. Mosso.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Fisica. — *Sulla relazione fra la tensione superficiale e la pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. Battelli e del prof. A. Stefanini.

Cristallografia. — *Determinazione degli indici principali di rifrazione di un cristallo mediante i piani di polarizzazione.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra alcune equazioni integrali.* Nota di Luciano Orlando, presentata dal Corrisp. T. Levi-Civita.

Se $K(x, y, \ldots ; \xi, \eta, \ldots)$ rappresenta una data funzione dei due punti $x, y, \ldots ; \xi, \eta, \ldots$ di un campo τ; se $F(x, y, \ldots)$ rappresenta anch'essa una data funzione del punto $x, y, \ldots$; e se φ è una funzione incognita, la equazione integrale

$$(I) \qquad \varphi(x, \ldots) = F(x, \ldots) + \lambda \int_\tau K(x, \ldots ; \xi, \ldots)\, \varphi(\xi, \ldots)\, d\tau$$

(dove λ è una costante nota, e $d\tau$ indica l'elemento del campo τ che intornia il punto $\xi, \eta, \ldots$) è stata, in questi ultimi tempi, profondamente studiata.

Un potente impulso a questo ordine di studî, che hanno condotto a deduzioni per generalità ed importanza utilissime, è stato dato da I. Fredholm, il quale ha considerato il problema di determinare φ come caso limite di un problema d'algebra; tale concetto era già stato intuito dal Volterra a proposito di un'equazione integrale affine alla (I). Le ricerche ulteriori di D. Hilbert e della sua scuola (nella quale è da segnalarsi principalmente lo Schmidt) hanno approfondito il problema, specialmente in ciò che si riferisce ai valori della costante λ. Tali ricerche hanno permesso grandi sintesi, mostrando la possibilità di collegare campi, che erano separati fra di loro, ed anche molto difficilmente accessibili.

In questa breve Nota, noi accenneremo a un problema, il quale costituisce un'estensione di quello finora richiamato. Il nostro accenno, anche per la difficoltà e relativa lunghezza che l'intera ricerca presenta, si limiterà all'esposizione di risultati parziali ed imperfetti: ma abbiamo fiducia che ciò non sia interamente inutile, e che possa rendere non difficile un ulteriore svolgimento.

Consideriamo l'equazione integrale

$$(II) \qquad \varphi = F + \lambda \int_\tau K f(\varphi)\, d\tau$$

dove f è simbolo di una data funzione. Abbiamo omesso i parametri per brevità di scrittura: fuori dall'integrale si leggerà $\varphi(x, y, \ldots)$, $F(x, y, \ldots)$, ed entro l'integrale si leggerà $K(x, y, \ldots ; \xi, \eta, \ldots)$, $\varphi(\xi, \eta, \ldots)$ come nella (I).

Noi ci limiteremo per ora a studiare la (II) per una forma molto particolare della f; e scriveremo al posto della (II) l'equazione seguente:

$$(1) \qquad \varphi = F + \lambda \int_\tau K \varphi^2\, d\tau .$$

Supponiamo che esista un numero Φ, tale che non debba essere oltrepassato da $|\varphi|$ nel campo. A noi basta che tale numero Φ esista, e, se nelle applicazioni importa molto conoscerlo, in teoria ciò non è necessario (1).

Adopereremo, per risolvere la (1), un procedimento di approssimazioni successive.

Se, invece della (1), poniamo

$$\varphi + \varepsilon_1 = F,$$

l'errore

$$\varepsilon_1 = -\lambda \int_\tau K \varphi^2 \, d\tau$$

verifica l'inuguaglianza

$$|\varepsilon_1| < |\lambda| \Phi^2 \int_\tau |K| \, d\tau .$$

Se stabiliamo che sia

$$(2) \qquad |\lambda| < \frac{\alpha}{3\Phi \int_\tau |K| \, d\tau},$$

dove α è una costante positiva < 1, la precedente inuguaglianza si può scrivere:

$$(3) \qquad |\varepsilon_1| < \frac{\alpha\Phi}{3}.$$

Ora, in seconda approssimazione, scriveremo:

$$\varphi + \varepsilon_2 = F + \lambda \int_\tau K(\varphi + \varepsilon_1)^2 \, d\tau = F + \int_\tau K F^2 \, d\tau .$$

L'errore sarà:

$$\varepsilon_2 = \lambda \int_\tau (2\varphi\varepsilon_1 + \varepsilon_1^2) \, d\tau ;$$

ed è facile vedere che, per la (2) e per la (3), si può scrivere:

$$|\varepsilon_2| < \frac{\alpha}{3\Phi} |2\varphi\varepsilon_1 + \varepsilon_1^2| < \frac{\alpha}{3\Phi} |\varepsilon_1| |2\Phi + \varepsilon_1| < \frac{\alpha}{3\Phi} |\varepsilon_1| 3\Phi < \frac{\alpha^2\Phi}{3} .$$

Se ancora, in terza approssimazione, poniamo:

$$\varphi + \varepsilon_3 = F + \lambda \int_\tau K(\varphi + \varepsilon_2)^2 \, d\tau = \cdots$$

(dove $\varphi + \varepsilon_2$ s'intende dato dalla precedente espressione $F + \int_\tau K F^2 \, d\tau$,

(1) Basta opportunamente scegliere le unità di misura per impicciolire Φ quanto si vuole, ma ciò, beninteso, altera anche le altre grandezze e non è sempre conveniente in pratica.

relativa qui al polo $\xi, \eta, \ldots$), l'errore

$$\varepsilon_3 = \lambda \int_\tau K(2\varphi\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2)\, d\tau$$

verifica la relazione

$$|\varepsilon_3| < \frac{\alpha}{3\Phi} |2\varphi\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2| < \frac{\alpha}{3\Phi} |\varepsilon_2| \, |2\Phi + \varepsilon_2| < \frac{\alpha}{3\Phi} |\varepsilon_2| \, 3\Phi < \frac{\alpha^3 \Phi}{3}.$$

Continuando, si vede che l'errore

$$\varepsilon_\nu = \lambda \int_\tau K(\varphi + \varepsilon_{\nu-1})^2 \, d\tau$$

verifica la relazione

$$|\varepsilon_\nu| < \frac{\alpha^\nu \Phi}{3}.$$

Ora, per ν infinito, il secondo membro tende a zero, dunque l'errore tende a zero per ν infinito.

Se, dunque, la funzione F fosse nulla, le successive grandezze $\varphi + \varepsilon_1$, $\varphi + \varepsilon_2, \ldots$ sarebbero tutte nulle e φ risulterebbe nulla.

Tutto ciò appare valido soltanto quando sia valida la restrizione (2). Noi vogliamo ora (ed è questa la cosa più importante) *liberarci da questa restrizione.*

Nella (1) poniamo $c\psi$ al posto di φ (con c rappresentiamo una costante). Allora la (1) diventa

$$(1)' \qquad \psi = \frac{F}{c} + c\lambda \int_\tau K\psi^2 \, d\tau.$$

Quest'equazione, perfettamente analoga alla (1), contiene $\frac{F}{c}$ al posto di F, il che poco importa, e poi contiene $c\lambda$ al posto di λ. Basta fissare c in modo che $|c\lambda|$ verifichi la (2) per ricavare ψ dalla (1)′ con quell'approssimazione η che si vuole. Moltiplicando ψ per c, si ricaverà φ con approssimazione $c\eta$ (numero perfettamente arbitrario che può sempre pensarsi $< \eta$). E si potrà dire in generale che *alla condizione* $F = 0$ *corrisponde soltanto* (1) *la soluzione* $\varphi = 0$ *della* (1).

Cosa analoga, come è noto, non capita per la (I), anzi esistono valori speciali di λ (*Eigenwerthe*) per i quali a $F = 0$ può *non* corrispondere $\varphi = 0$.

Se, invece della (1), avessimo considerato l'equazione

$$\varphi = F + \lambda \int_\tau K\varphi^m \, d\tau,$$

(1) Noi non consideriamo quelle soluzioni che diventano infinite per $\lambda = 0$. Di ciò parleremo in una prossima Memoria.

con m positivo arbitrario (diverso da 1), saremmo giunti, in modo più complicato ma perfettamente analogo, al risultato che abbiamo dimostrato per la (1).

Se avessimo considerato l'equazione

$$\varphi = F + \lambda \int_\tau K(\varphi + \varphi^2)\, d\tau , \tag{4}$$

la sostituzione $\varphi = \varphi' - \frac{1}{2}$ ci avrebbe condotti a

$$\varphi' = F + \frac{1}{2} - \lambda \int_\tau \frac{K}{4}\, d\tau + \lambda \int_\tau K \varphi'^2\, d\tau$$

diversa soltanto dalla (1) per avere la funzione nota $F + \frac{1}{2} - \lambda \int_\tau \frac{K}{4} d\tau$ al posto della funzione nota F. La nullità di F non impegna, per quest'ultima equazione (4), la nullità di φ.

Ed ora, per non dilungarci, noi ci limiteremo ad enunciare un teorema, che ormai risulta abbastanza semplice.

Se $f(\varphi)$ è una funzione (della variabile φ) sviluppabile come segue:

$$f(\varphi) = a_2 \varphi^2 + a_3 \varphi^3 + a_4 \varphi^4 + \cdots ,$$

l'equazione integrale

$$\varphi = \lambda \int_\tau K f(\varphi)\, d\tau$$

ha, qualunque sia λ, l'unica soluzione $\varphi = 0$.

Notiamo che questo teorema non è più valido (ma continua ad essere valido il nostro metodo di risoluzione) quando lo sviluppo ha la forma $a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 + \cdots$. Se poi esso non si riduce identicamente ad $a_1\varphi$, allora siamo nel noto caso dell'equazione di Fredholm.

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

1. Il risultato fondamentale della bella teoria delle equazioni integrali della forma

$$\varphi(x) + \int_a^b k(xy)\, \varphi(y)\, dy = f(x) \tag{1}$$

è stato stabilito dal Fredholm [1] nell'ipotesi che la funzione caratteristica $k(xy)$ restasse sempre finita nel campo $a \leq x \leq b$, $a \leq y \leq b$, od anche divenisse infinita nei punti $x \equiv y$ di ordine $\leq \frac{1}{(x-y)^\alpha}$, dove α indica un

[1] I. Fredholm, *Sur une classe d'équations fonctionnelles*, Acta Math. 27.

numero < 1. Nè le acute indagini dello Hilbert (1), dello Schmidt (2), del Korn (3) sopra l'equazione integrale (1) hanno finora permesso di allargare il campo delle funzioni caratteristiche, per cui vale la teoria del Fredholm. Però in una recente Memoria pubblicata nei Mathematische Annalen, lo Schmidt (4) ha dato di questi risultati una nuova dimostrazione, che mi pare si presti, con poche modificazioni, ad estendere alquanto il campo delle funzioni caratteristiche, che è legittimo considerare. Io mi propongo di indicare qui come ciò possa farsi.

2. Supporrò che *per x variabile nell'intervallo $a \ldots b$ l'integrale* $\int_a^b |k(xy)|\,dy$ *esista e sia uniformemente convergente* (5): assegnato un numero ε piccolo a piacere sarà possibile trovare un polinomio $P(xy)$ tale che si abbia

$$\int_a^b |k(xy) - P(xy)|\,dy < \varepsilon . \tag{2}$$

Infatti si considerino le variabili x ed y come coordinate in un piano: esse varieranno in un rettangolo R i cui vertici sono nei punti $(a\,a)$ $(a\,b)$ $(b\,a)$ $(b\,b)$. Fissato un numero η, si escludano da questo rettangolo i punti e le linee in cui $k(xy)$ cresce oltre ogni limite in valore assoluto oppure è discontinua, mediante intorni τ_i tanto piccoli che se $l_1, l_2, l_3, \ldots$ sono i segmenti di una qualunque parallela all'asse delle y interni ad essi si abbia, per ogni x,

$$\sum \int_{l_i} |k(xy)|\,dy < \eta ; \tag{3}$$

(1) D. Hilbert, *Grundlagen einer allg. Theorie* etc., Göttinger Nachr., 1904-1906.

(2) E. Schmidt, *Entwicklung willkürlicher Functionen* etc., Diss. Gött. 1905, riprodotta con aggiunte in Math. Ann. Bd. 63 col titolo: *Zur Theorie der linearen und nicht linearen Integralgleichungen.* I Theil.

(3) Korn, *Sur l'équation fonctionnelle de M. Fredholm*, C. R. 1° semestre 1907.

(4) E. Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nicht linearen Integralgleichungen*, Zweiter Theil, Math. Ann. Bd 64. In questa Memoria lo Schmidt dimostra il teorema fondamentale nell'ipotesi che la funzione $k(xy)$ sia tale che $\int_a^b k(xy)^2\,dy$ per $a \leq x \leq b$ e $\int_a^b k(xy)^2\,dx$ per $a \leq x \leq b$ siano finiti. Cfr. l'osservazione finale della Memoria ed il § 16 della prima parte (già citata) della Memoria medesima pubblicata nel vol. 63.

(5) Dire che l'integrale $\int_a^b |k(xy)|\,dy$ è uniformemente convergente per $a \leq x \leq b$ significa che, preso un ε piccolo a piacere, si può trovare un δ così piccolo che per ogni coppia di valori di y e di x compresi fra a e b, sia

$$\int_{y-\delta}^{y} |k(xy)|\,dy < \varepsilon , \int_{y}^{y+\delta} |k(yx)|\,dy < \varepsilon ;$$

cfr. La Vallée Poussin, *Sur la convergence des intégrales définies*, n. 61, Journal de Liouville, 1892, IV serie, vol. 8.

ciò potrà farsi in base alla supposta convergenza uniforme degli integrali $\int_a^b |k(xy)|\,dy$. Si potrà allora trovare una funzione $\bar{k}(xy)$ che in tutti i punti di R esterni ai campi τ_i coincida con $k(xy)$, e nei campi τ_i sia tale che si abbia ancora

$$\sum \int_{l_i} |\bar{k}(xy)|\,dy < \eta \quad (1). \tag{4}$$

Si costruisca un polinomio $P(xy)$ tale che in tutto R si abbia $|\bar{k}(xy) - P(xy)| < \eta$, cosa che per il noto teorema di Weierstrass è sempre possibile. Si avrà allora evidentemente, qualunque sia x, ricordando (3) (4),

$$\begin{aligned} &\int_a^b |k(xy) - P(xy)|\,dy \leq \int_a^b |\bar{k}(xy) - P(xy)|\,dy + \\ &+ \sum \int_{l_i} |k(xy)|\,dy + \sum \int_{l_i} |\bar{k}(xy)|\,dy \leq \eta\,[(b-a)+2]. \end{aligned} \tag{5}$$

Basterà quindi prendere $\eta \leq \dfrac{\varepsilon}{(b-a)+2}$ perchè la (2) sia soddisfatta.

Osserviamo, per completare, che *se si suppone che la $k(xy)$ soddisfaccia ancora alla condizione che per y variabile nell'intervallo $a \ldots b$ esista l'integrale $\int_a^b |k(xy)|\,dx$ e sia uniformemente convergente* (2), si potrà prendere $P(xy)$ in modo che insieme colla (2) si abbia pure

$$\int_a^b |k(xy) - P(xy)|\,dx < \varepsilon\,. \tag{2_1}$$

(1) Ciò è evidente e del resto si dimostra come segue. Si può supporre che la lunghezza d_i dei segmenti l_i interni a τ_i sia funzione continua dell'ascissa x. Ciò posto sia K il massimo valore di $|k(xy)|$ in $R - \Sigma\tau_i$; sia m il massimo numero dei segmenti l_i che sono sopra una $x = \text{cost}$. Si prenda in ogni campo τ_i una curva γ_i tale che, detta τ_i' l'area racchiusa da γ_i, i segmenti di una qualunque parallela all'asse delle y interna a $\tau_i - \tau_i'$ abbiano somma $< \dfrac{\eta}{K}$. Per costruire γ_i basterà in ogni segmento l_i la cui lunghezza sia $> \dfrac{\eta}{Km}$ segnare i due punti che distano dagli estremi di esso di $\dfrac{\eta}{2Km}$: si chiami γ_i' il luogo di questi punti: risulterà esso di archi accoppiati in modo che quelli di una stessa coppia sono compresi fra le stesse parallele all'asse delle y: a questi archi si aggiungano i segmenti di queste parallele all'asse delle y fra essi compresi, e si prendano quali γ_i le curve chiuse (o sistemi di curve chiuse) così ottenute. Si costruisca una funzione continua che sul contorno di τ_i sia uguale a $k(xy)$, su γ_i e in τ'_i sia zero, e in $\tau_i - \tau_i'$ sia in modulo sempre $\leq K$.

(2) In particolare quindi $k(xy)$ non potrà divenire infinita sopra tutto un tratto di parallela all'asse delle x, cosa che le ipotesi del principio di questo numero non escludevano minimamente.

per ogni valore di y compreso fra a e b. Infatti si potrà allora prendere gli intorni τ_i dei punti di infinito o di discontinuità di $k(xy)$ tanto piccoli che, detti $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ i segmenti di una parallela all'asse delle x interni a questi campi τ_i, si abbia insieme colla (3) anche la disuguaglianza

$$(3)_1 \qquad \Sigma \int_{\lambda_i} |k(xy)|\, dx < \eta\,;$$

e scegliere quindi la $\bar{k}(xy)$ in modo che, insieme colla (4) si abbia

$$(4)_1 \qquad \Sigma \int_{\lambda_i} |\bar{k}(xy)|\, dx < \eta\,.$$

Se noi osserviamo ora che un polinomio si può certamente scrivere nella forma $\sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x)\, \beta_\nu(y)$, dove $\alpha_1(x), \alpha_2(x), \ldots, \alpha_\mu(x)$ e $\beta_1(y), \beta_2(y), \ldots, \beta_\mu(y)$ sono polinomi nelle variabili x ed y che si possono supporre linearmente indipendenti, il teorema precedente ci dimostra in particolare che: *se la funzione $k(xy)$ è tale che per x variabile nell'intervallo $a \ldots b$ esista l'integrale $\int_a^b |k(xy)|\, dy$ e sia uniformemente convergente (e per y variabile nell'intervallo $a \ldots b$ esista l'integrale $\int_a^b |k(xy)|\, dx$ e sia uniformemente convergente) si possono sempre trovare, per μ sufficientemente grande, μ coppie di funzioni $\alpha_\nu(x), \beta_\nu(y)$ delle variabili x ed y rispettivamente, finite e continue per $a \leq x \leq b$, $a \leq y \leq b$ e linearmente indipendenti, tali che si abbia*

$$\int_a^b \Big| k(xy) - \sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x)\, \beta_\nu(y) \Big|\, dy < 1$$

$$\left(e \int_a^b \Big| k(xy) - \sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x)\, \beta_\nu(y) \Big|\, dx < 1 \right).$$

Questo teorema farà l'ufficio del teorema invocato dallo Schmidt nel principio del § 3 della Memoria citata (II Th.) e dimostrato nella I Th. della Memoria pubblicata nel vol. 63 dei Math. Ann.

3. Premesso ciò, perchè la dimostrazione dello Schmidt si possa applicare nelle condizioni più generali in cui qui ci poniamo, basterà mostrare che, *se in un'equazione integrale* (1) *la funzione $k(xy)$ è assolutamente integrabile rapporto ad y e soddisfa alla condizione*

$$(7) \qquad \int_a^b |k(xy)|\, dy < \mathrm{K} < 1 \qquad (a \leq x \leq b)\,,$$

l'equazione ammette soluzione, tosto che la funzione $f(x)$ *è atta all'integrazione e finita* (numericamente inferiore ad un numero F). Invero in queste ipotesi si avrà

$$|f(x)| < \mathrm{F}$$

$$\left|\int_a^b k(xy)\, f(y)\, dy\right| < \mathrm{F}\int_a^b |k(xy)|\, dy < \mathrm{FK}$$

$$\left|\int_a^b k(xy_1)\, dy_1 \int_a^b k(y_1 y)\, f(y)\, dy\right| < \mathrm{FK}\int_a^b |k(x, y_1)|\, dy_1 < \mathrm{FK}^2$$

. . . . . .

Quindi la serie di Neumann

$$(8)\quad \varphi(x) = f(x) - \int_a^b k(xy)\, f(y)\, dy + \int_a^b k(xy_1)\, dy_1 \int_a^b k(y_1 y)\, f(y)\, dy - \cdots$$

converge in ugual grado fra a e b, e rappresenta quindi una funzione atta all'integrazione la quale soddisfa all'equazione (1).

Si noti che non è necessario ammettere che sia $|f(x)| < \mathrm{F}$; basta supporre che $f(x)$ *sia tale che esistano tutti i termini successivi della serie* (8) *e che uno di essi sia limitato.*

Osservazione I. — Se $f(x) = 0$ la serie (8) dà la soluzione evidente $\varphi(x) = 0$. Ma si può osservare che quando è soddisfatta la condizione (7), l'equazione omogenea

$$(9)\qquad \varphi(x) + \int_a^b k(xy)\, \varphi(y)\, dy = 0$$

non ammette alcuna soluzione limitata tra a *e* b *diversa da zero*: poichè, se Φ è il massimo modulo di una soluzione $\varphi(x)$ di (9), il massimo valore assoluto di $\int_a^b k(xy)\, \varphi(y)\, dy$ sarà $\leq \Phi\mathrm{K}$, e quindi sarà $< \Phi$, tranne quando $\Phi = 0$. Quindi ancora possiamo dire che, *se è soddisfatta* (7) *e* $f(x)$ *è finita, l'unica soluzione finita di* (1) *è data* (8).

Di più, se supponiamo che $k(xy)$, oltre a soddisfare a (7), *sia pure assolutamente integrabile rapporto ad* x *e l'integrale converga uniformemente rapporto ai varî valori di* y *e soddisfaccia alla limitazione*

$$(10)\qquad \int_a^b |k(xy)|\, dx = \chi(y) \leq \mathrm{K}_1 < 1,$$

noi possiamo dire che *la* (9) *non ammette nessuna soluzione assolutamente integrabile diversa da zero.* Si osservi perciò che se è verificata la (10) e $\varphi(x)$ è assolutamente integrabile, esisterà l'integrale

$$\int_a^b |\varphi(y)|\, dy \int_a^b |k(xy)|\, dx = \int_a^b \chi(y)\, |\varphi(y)|\, dy < \mathrm{K}_1 \int_a^b |\varphi(y)|\, dy.$$

Ma di più siccome $\int_a^b |k(xy)|\,dx$ è per ipotesi uniformemente convergente, esiste l'integrale superficiale $\iint_R |\varphi(y)|\,.\,|k(xy)|\,dx\,dy$ e si ha

$$\iint_R |\varphi(y)|\,.\,|k(xy)|\,dx\,dy = \int_a^b |\varphi(y)|\,dy \int_a^b |k(xy)|\,dx \ (^1)\,.$$

D'altro canto si ha, se si suppone che $\varphi(x)$ soddisfaccia all'equazione (9), in virtù della (9) e della (10) (²)

$$\int_a^b |\varphi(x)|\,dx \leq \iint_R |\varphi(y)|\,|k(xy)|\,dx\,dy =$$
$$= \int_a^b |\varphi(y)|\,dy \int_a^b |k(xy)|\,dx \leq K_1 \int_a^b |\varphi(y)|\,dy < \int_a^b |\varphi(y)|\,dy,$$

e tale relazione è assurda tranne quando sia $\int_a^b |\varphi(x)|\,dx = 0$ ossia $\varphi(x) = 0$.

Osservazione II. — Osserviamo ancora che nelle condizioni generali qui supposte, non si può parlare di *risolvente* dell'equazione (1), e cioè di una funzione $\chi(x\,,\,x_1)$ tale che

$$\chi(x\,x_1) + \int_a^b k(xy)\,\chi(yx_1)\,dy = k(xx_1)\,;$$

poichè la funzione $k(xx_1)$ non soddisferà, in generale, alle ipotesi fatte per $f(x)$, e noi non potremo neppure assicurare che abbia senso l'integrale

$$\int_a^b k(xy)\,k(yx_1)\,dy\,.$$

(¹) Invero perchè esista $\iint_R |f(xy)|\,dx\,dy$ e sia $= \int_a^b dy \int_a^b |f(xy)|\,dx$ basta che $\int_a^b |f(xy)|\,dx$ sia uniformemente convergente tranne che nei punti di un insieme di *misura nulla nel senso di Jordan*: nel nostro caso sono questi i punti di infinito di $\varphi(y)$. Cfr. La Vallée Poussin, Journal de Liouville, 1892, tomo 8, serie IV.

(²) Invero dall'esistenza dell'integrale $\iint_R |k(xy)\,\varphi(y)|\,dx\,dy$ segue con ragionamenti analoghi a quelli del Pringsheim (Münchener Ber. 28-29, 1898-1899) che esiste $\int_a^b |k(xy)\,\varphi(y)|\,dy$ tranne che nei punti x di un insieme di misura nulla nel senso di Borel-Lebesgue. Ma quando ha senso $\int_a^b |k(xy)\,.\,\varphi(y)|\,dy$, si ha da (9)

$$|\varphi'(x)| \leq \int_a^b |k(xy)\,\varphi(y)|\,dy\,.$$

Onde la disuguaglianza del testo.

4. E dopo ciò la dimostrazione dello Schmidt si potrà riprodurre con ben poche modificazioni. Osserviamo infatti collo Schmidt (§ 2) che, quando la funzione caratteristica è del tipo $k(xy) = \sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x)\,\beta_\nu(y)$, la ricerca delle soluzioni di (1) assolutamente integrabili si riduce alla discussione di un sistema di μ equazioni lineari ordinarie: e che si ottiene quindi che o esiste la soluzione di (1) qualunque sia $f(x)$ e tale soluzione è unica, oppure esistono soluzioni della corrispondente equazione omogenea

$$\varphi(x) + \int_a^b k(xy)\,\varphi(y)\,dy = 0\,.$$

Presa allora un'equazione (1) qualunque la cui funzione caratteristica soddisfaccia solo alle condizioni imposte al principio del n. 2, si determinino le $\alpha_\nu(x)$, $\beta_\nu(y)$ secondo quanto è indicato in quel numero: e posto

$$k(xy) - \sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x)\,\beta_\nu(y) = k_1(xy)\,,$$

si costruiscano le serie

$$\begin{aligned} f_1(x) &= f(x) - \int_a^b k_1(xy)\,f(y)\,dy + \\ &\quad + \int_a^b k_1(xy_1)\,dy_1 \int_a^b k_1(y_1 y)\,f(y)\,dy + \cdots \\ \mathrm{A}_\nu(x) &= \alpha_\nu(x) - \int_a^b k_1(xy)\,\alpha_\nu(y)\,dy + \\ &\quad + \int_a^b k_1(xy_1)\,dy_1 \int_a^b k(y_1 y)\,\alpha_\nu(y)\,dy + \cdots \end{aligned} \tag{11}$$

le quali per le considerazioni del numero precedente quando $f(x)$ sia finita convergono e rappresentano funzioni finite che risolvono le equazioni

$$\begin{aligned} f_1(x) + \int_a^b k_1(xy)\,f_1(y)\,dy &= f(x) \\ \mathrm{A}_\nu(x) + \int_a^b k_1(xy)\,\mathrm{A}_\nu(y)\,dy &= \alpha_\nu(x)\,. \end{aligned} \tag{12}$$

Ma la (1) si può scrivere

$$\varphi(x) + \int_a^b k_1(xy)\,\varphi(y)\,dy + \sum_1^{\mu} \alpha_\nu(x) \int_a^b \beta_\nu(y)\,\varphi(y)\,dy - f(x) = 0\,.$$

Sostituendo in questa i valori di $\alpha_\nu(x)$ e $f(x)$ dati da (12) si avrà

$$\begin{aligned} &\left[\varphi(x) + \sum \mathrm{A}_\nu(x) \int_a^b \beta_\nu(y)\,\varphi(y)\,dy - f_1(x)\right] + \\ &+ \int_a^b k_1(xy)\left[\varphi(y) + \sum \mathrm{A}_\nu(y) \int_a^b \beta_\nu(y_1)\,\varphi(y_1)\,dy_1 - f_1(y)\right] dy = 0\,. \end{aligned} \tag{13}$$

Si ponga

$$\Phi(x) = \varphi(x) + \sum A_\nu(x) \int_a^b \beta_\nu(y)\, \varphi(y)\, dy - f_1(x);$$

la (13) diverrà

$$\Phi(x) + \int_a^b k_1(xy)\, \Phi(y)\, dy = 0.$$

Ma se si suppone che $f(x)$ e $\varphi(x)$ siano finite, $\Phi(x)$ sarà pure finita: e ciò, perchè $\Phi(x)$ soddisfa all'equazione precedente e per l'osservazione I del n. 3, non può essere se non è $\Phi(x) = 0$; quindi affinchè la funzione $\varphi(x)$ supposta finita, soddisfaccia all'equazione (1) è necessario che

$$\varphi(x) + \int_a^b (\sum A_\nu(x)\, \beta_\nu(y))\, \varphi(y)\, dy = f_1(x). \tag{14}$$

Ed inversamente se $\varphi(x)$ soddisfa la (14), essa è soluzione di (1) in virtù di (13) e di (12).

Ma l'equazione (14) ha per funzione caratteristica la somma di un numero finito di prodotti di funzioni della sola x per funzioni della sola y, onde, come dicemmo in principio di questo numero, essa si riduce alla risoluzione di un sistema di equazioni lineari ordinarie. E potremo conchiudere:

Se si suppone che la funzione $k(xy)$ sia assolutamente ed uniformemente integrabile rapporto ad y per x compreso fra a e b, possono aversi per l'equazione (1) *due casi*:

1°. *Non esiste soluzione finita e diversa da zero dell'equazione omogenea*

$$\varphi(x) + \int_a^b k(xy)\, \varphi(y)\, dy = 0; \tag{15}$$

l'equazione (1) *è allora risolubile appena si supponga che $f(x)$ sia finita; ed allora essa ammette una sola soluzione finita.*

2°. *Esiste una soluzione finita dell'equazione* (15). *Non si può allora assicurare che esista una soluzione di* (1) *per qualunque funzione $f(x)$: quando ne esiste una, ne esistono parecchie differenti fra loro per una soluzione di* (15).

Basta osservare che se non esiste soluzione finita di (15), non esiste neppure soluzione finita dell'equazione omogenea

$$\varphi(x) + \int_a^b (\sum A_\nu(x)\, \beta_\nu(y))\, \varphi(y)\, dy = 0$$

corrispondente a (14) e inversamente.

Questi risultati si completano quando si suppone che $k(xy)$ soddisfaccia alla seconda condizione del n. 2, cioè quando si suppone che $k(xy)$ *sia*

anche integrabile assolutamente ed uniformemente rapporto ad x. Fondandosi allora sul teorema dimostrato in tal caso nel n. 2 e sull'osservazione I del n. 3 si deduce che $\Phi(x)$ non può essere assolutamente integrabile e $\neq 0$, o in altri termini che ogni soluzione assolutamente integrabile di (1) soddisfa a (14): quindi *basta sapere che l'equazione* (15) *non ammette soluzioni assolutamente integrabili per essere certi che ci troviamo nel primo caso.* E inoltre *perchè allora esista la soluzione di* (1) *non è necessario supporre* $f(x)$ *finita, ma basta supporre che sia assolutamente integrabile e che parimenti esistano gli integrali*

$$\int_a^b k(xy)\, f(y)\, dy\,,\ \int_a^b k(xy_1)\, dy_1 \int_a^b k(y_1 y)\, f(y)\, dy \ldots$$

e che uno di essi sia finito.

Ma in queste ipotesi viene facile completare anche ulteriormente i risultati relativi al secondo caso; poichè seguendo i ragionamenti dello Schmidt si vede che *per l'equazione*

$$(1)_1 \qquad \varphi(y) + \int_a^b k(xy)\, \varphi(x)\, dx = f(y)$$

si potrà sviluppare una teoria affatto analoga a quella svolta per la (1): *e per questa equazione si presenta il primo od il secondo caso a seconda che si ha il primo od il secondo caso per la* (1). *Quando si presenta il secondo caso, esiste un numero finito di soluzioni* $\varphi_1(x) \ldots \varphi_m(x)$ *dell'equazione omogenea*

$$\varphi(y) + \int_a^b k(xy)\, \varphi(x)\, dx = 0\,;$$

e condizione necessaria e sufficiente perchè il secondo membro di (1) *sia tale che* (1) *ammetta soluzione è che si abbia*

$$\int_a^b \varphi_i(y)\, f(y)\, dy = 0 \qquad (i = 1 \ldots m)\,.$$

È immediata l'estensione delle considerazioni precedenti al caso delle funzioni di 2 o più variabili.

Matematica. — *Integrazione dell'equazione funzionale che regge la caduta di una sfera in un liquido viscoso.* Nota I di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente Levi-Civita.

Se una sfera si muove di moto lento (tale cioè che si possano trascurare i quadrati e i prodotti delle componenti della velocità e loro derivate) in seno ad un liquido viscoso, incompressibile, indefinito, in guisa che il suo centro percorra, con velocità qualsiasi, una retta, essa incontra una resistenza che si sa calcolare, e che, per un generico istante t, dipende in modo funzionale dai valori della velocità e della accelerazione in tutto l'intervallo di tempo che va dall'istante iniziale fino all'istante t (1).

Conoscendo la resistenza che la sfera incontra nel suo movimento, è naturale il proporsi lo studio del moto della sfera nel liquido. Supponendo che la sfera e il liquido, essendo soggetti alla gravità, siano inizialmente in quiete, l'equazione funzionale alla quale deve soddisfare la velocità della caduta della sfera, è stata stabilita dal Basset (2), il quale l'ha pure integrata per approssimazione, nel caso in cui il coefficiente di attrito del liquido sia molto piccolo.

In una Nota recentissima, che ha lo stesso titolo della presente (Rendiconti di questa Accademia, 2° semestre 1907), il Picciati ha integrato tale equazione, qualunque sia il valore del coefficiente d'attrito; egli ottiene l'integrale espresso mediante serie, ricorrendo al noto metodo delle approssimazioni successive.

In questa Nota io tratto il caso generale in cui il liquido e la sfera, essendo soggetti alla gravità, il liquido ha inizialmente un determinato stato di moto, e la sfera è lanciata (verticalmente) con una data velocità iniziale.

Io risolvo l'equazione funzionale a cui soddisfa in tale ipotesi la velocità, mediante soli *integrali definiti*.

Ottengo questo risultato applicando semplicemente la celebre formola d'inversione di Abel, mediante la quale riesco a dedurre dall'equazione funzionale data, una equazione differenziale ordinaria di 2° ordine, a coefficienti costanti. Tale equazione differenziale si integra con procedimenti assai semplici, che permettono di ottenere la funzione incognita (velocità della sfera) espressa mediante quadrature.

Dal mio metodo d'integrazione apparisce che l'integrazione dell'equazione funzionale in questione, che, anche nel solo caso particolare in cui la

(1) Picciati, *Sul moto di una sfera in un liquido viscoso,* formola (25) (Rendiconti di questa Accademia, 1° semestre 1907).

(2) Basset, *A Treatise on Hydrodynamics,* vol. II, pag. 291 (Cambridge, a. 1888).

diede il Basset, sembrava a questi impresa pressochè disperata il tentare di risolvere in modo completo (il Basset infatti dice, a pag. 292: « It seems almost hopeless to attempt to determine the complete value »), poteva, al contrario, già farsi (e mediante quadrature), da lungo tempo, adoperando opportunamente strumenti analitici noti già ai tempi di Abel.

La formola che io trovo si presta bene ad una verifica diretta, però qui non riporto i relativi calcoli, perchè essi sono un pochino lunghi e del resto è sempre scarso l'interesse che presentano simili verifiche.

Dall'espressione della velocità deduco poi, con una quadratura, la lunghezza del cammino percorso dal centro della sfera.

In una Nota successiva applico i risultati ottenuti al caso particolare trattato dal Basset e dal Picciati, dando le formole esplicite che risolvono la questione proposta. Esse sono comodissime per il calcolo numerico della velocità, approfittando di tavole numeriche che già da tempo sono state costruite per la risoluzione di altre questioni di Analisi.

Da esse si trae subito che al crescere indefinito del tempo, il moto della sfera tende a divenire uniforme, il valor limite della velocità essendo quello corrispondente al moto stazionario, allorquando si fanno equilibrio il peso e la resistenza diretta. Si ritrova in tal modo una nota formola di Stokes (che è pure stata ottenuta dal Picciati mediante il suo sviluppo in serie), che ha assunto in questi ultimi tempi una speciale importanza, per l'applicazione che ne è stata fatta alla determinazione della carica di un elettrone.

Per ultimo determino il valor limite della velocità nel caso generale trattato nella Nota I, e dimostro che anche ora il moto della sfera, al crescere indefinito del tempo tende a diventare uniforme, la velocità limite essendo d'altra parte quella stessa data dalla formola di Stokes, nel caso del moto stazionario.

È bene osservare che questo risultato era fisicamente prevedibile, perchè la viscosità del liquido tende ad attutire gradatamente la variazione di velocità proveniente dalla velocità iniziale della sfera e dallo stato iniziale di moto del liquido, in guisa che, dopo un tempo molto grande, tutto procede come se sfera e liquido fossero stati inizialmente in quiete.

Il metodo esposto serve pure per integrare varî altri tipi di equazioni funzionali, ma su ciò mi riservo di ritornare prossimamente.

1. Converrà richiamare alcune formole note, che ci saranno assai utili.

Sia t una quantità positiva, e φ una funzione regolare nell'intervallo da 0 a t; allora si ha la formola:

$$(1) \qquad \frac{d}{dt}\int_0^t \frac{\varphi(\tau)\,d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \frac{1}{\sqrt{t}}\varphi(0) + \int_0^t \frac{\varphi'(\tau)\,d\tau}{\sqrt{t-\tau}},$$

ove φ' è la derivata di φ.

Questa formola, che di solito si dimostra trasformando il 1° membro con un integrazione per parti, può pure essere dimostrata mediante un opportuno cambiamento di variabile.

Poniamo infatti:

$$\tau = t - x^2,$$

allora si ha:

$$(2) \qquad \int_0^t \frac{\varphi(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = 2 \int_0^{\sqrt{t}} \varphi(t - x^2)\, dx,$$

perciò:

$$\frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\varphi(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = 2 \frac{d}{dt} \int_0^{\sqrt{t}} \varphi(t - x^2)\, dx = \frac{1}{\sqrt{t}} \varphi(0) + 2 \int_0^{\sqrt{t}} \varphi'(t - x^2)\, dx,$$

di qui segue subito la (1).

Consideriamo poi un'altra funzione regolare ψ, legata alla φ dalla formola:

$$(3) \qquad \psi(t) = \int_0^t \frac{\varphi'(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t-\tau}},$$

allora sussisterà la formola d'inversione d'Abel:

$$(4) \qquad \pi [\varphi(t) - \varphi(0)] = \int_0^t \frac{\psi(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t-\tau}}.$$

2. Consideriamo ora una sfera di raggio R, e densità η, immersa in un liquido incompressibile, viscoso, indefinito, di densità ϱ.

Supporremo il liquido e la sfera soggetti alla gravità, inoltre la sfera dotata di moto traslatorio (lento), il cui centro descriva, con la velocità $V(t)$, la verticale, che assumeremo per asse z, ritenendo positivo il senso diretto verso il basso.

Supponiamo inoltre che vi sia simmetria rispetto alla direzione dell'asse z, cioè che il moto del liquido abbia luogo, anche inizialmente, in piani passanti per l'asse z e sia lo stesso in tutti i piani.

Supposto che inizialmente la sfera venga lanciata verticalmente con una data velocità V_0, e che lo stato iniziale del liquido sia qualunque, si tratta di determinare il movimento rettilineo della sfera considerata.

La velocità $V(t)$ all'istante (positivo) t deve allora soddisfare all'equazione funzionale:

$$(5) \qquad V'(t) + \lambda\nu V(t) - \gamma(t) = -\mu\sqrt{\nu} \int_0^t \frac{V'(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t-\tau}},$$

ove:

$$(I) \qquad \lambda = \frac{9\varrho}{R^2(2\eta + \varrho)}, \quad \mu = \frac{R\lambda}{\sqrt{\pi}},$$

e ν indica il coefficiente cinematico di viscosità del liquido, e $\gamma(t)$ una funzione dipendente dallo stato iniziale del liquido.

Bisogna ora ricavare dalla (5) la funzione $V(t)$, colla condizione iniziale:

$$V(0) = V_0 . \tag{6}$$

Applicando la formola (4) alla (5), che è del tipo (3), risulta:

$$-\pi\mu\sqrt{\nu}\,[V(t) - V(0)] = \int_0^t \frac{V'(\tau) + \lambda\nu V(\tau) - \gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau ,$$

cioè:

$$-\pi\mu\sqrt{\nu}\,[V(t) - V_0] = \int_0^t \frac{V'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau + \lambda\nu\int_0^t \frac{V(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau - \int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau ,$$

ovvero, tenendo conto della (5):

$$\pi\mu^2\nu\,[V(t) - V_0] = V'(t) + \lambda\nu V(t) - \gamma(t) -$$
$$-\lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{V(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau + \mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau ;$$

derivando, ed applicando la (1) si ottiene:

$$\pi\mu^2\nu\,V'(t) = V''(t) + \lambda\nu V'(t) - \gamma'(t) -$$
$$-\lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\left[\frac{1}{\sqrt{t}}V_0 + \int_0^t \frac{V'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau\right] + \mu\sqrt{\nu}\,\frac{d}{dt}\int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau ,$$

cioè, ricordando la (5):

$$\pi\mu^2\nu V'(t) = V''(t) + \lambda\nu V'(t) - \gamma'(t) -$$
$$-\lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\left\{\frac{1}{\sqrt{t}}V_0 - \frac{1}{\mu\sqrt{\nu}}[V'(t) + \lambda\nu V(t) - \gamma(t)]\right\} + \mu\sqrt{\nu}\,\frac{d}{dt}\int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau ,$$

che può scriversi:

$$V''(t) - (\pi\mu^2 - 2\lambda)\,\nu V'(t) + \lambda^2\nu^2 V(t) = F(t) , \tag{7}$$

avendo posto:

$$F(t) = \lambda\nu\gamma(t) + \gamma'(t) - \mu\sqrt{\nu}\,\frac{d}{dt}\int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\,\frac{1}{\sqrt{t}} . \tag{8}$$

La funzione $V(t)$ deve dunque soddisfare all'equazione differenziale ordinaria di 2° ordine (7), che si integrerà tenendo conto della condizione iniziale (6), e della seguente, che si desume dalla (5):

$$V'(0) = \gamma(0) - \lambda\nu V_0 . \tag{6'}$$

3. L'equazione semplicissima (7), essendo a coefficienti costanti, si può integrare con procedimenti noti. Se si determinano le due costanti a, b in guisa che:

$$(9) \qquad \begin{cases} a + b = (\pi\mu^2 - 2\lambda)\,\nu \\ ab = \lambda^2 \nu^2 , \end{cases}$$

si potrà dare alla (7) la forma:

$$\left(\frac{d}{dt} - a\right)\left(\frac{d}{dt} - b\right) \mathrm{V}(t) = \mathrm{F}(t),$$

cioè:

$$e^{at} \frac{d}{dt} \left\{ e^{-(a-b)t} \frac{d}{dt} [e^{-bt} \mathrm{V}(t)] \right\} = \mathrm{F}(t) ,$$

da cui, facendo una prima integrazione:

$$(10) \qquad e^{-(a-b)t} \frac{d}{dt} [e^{-bt} \mathrm{V}(t)] = \int_0^t e^{-a\tau} \mathrm{F}(\tau)\, d\tau + c_1 ,$$

ove c_1 è una costante arbitraria.

Supponiamo dapprima a diverso da b; con una seconda integrazione si ottiene:

$$e^{-bt} \mathrm{V}(t) = \int_0^t e^{(a-b)u}\, du \int_0^u e^{-a\tau} \mathrm{F}(\tau)\, d\tau + \frac{c_1}{a-b} e^{(a-b)t} + \frac{c_2}{a-b} ,$$

ove c_2 è un'altra costante arbitraria.

Integrando per parti si può scrivere:

$$(11) \qquad \begin{aligned} \mathrm{V}(t) = \frac{e^{at}}{a-b} \int_0^t e^{-a\tau} \mathrm{F}(\tau)\, d\tau - \frac{e^{bt}}{a-b} \int_0^t e^{-b\tau} \mathrm{F}(\tau)\, d\tau + \\ + \frac{1}{a-b} (c_1 e^{at} + c_2 e^{bt}) . \end{aligned}$$

Determiniamo le costanti c_1, c_2. Da quest'equazione, poi dalla (10), il cui 1° membro valè:

$$e^{-at} \mathrm{V}'(t) - b e^{-at} \mathrm{V}(t) ,$$

e dalle (6), (6′) si trae, scrivendo γ_0 invece di $\gamma(0)$:

$$(12) \qquad c_1 = \gamma_0 - (\lambda\nu + b)\, \mathrm{V}_0 \quad , \quad c_2 = -\gamma_0 + (\lambda\nu + a)\, \mathrm{V}_0 .$$

Sostituendo nella (11) ad F il suo valore (8), facendo delle integrazioni per parti, e ricordando le (12), si ottiene:

$$\begin{aligned} V(t) = \frac{e^{at}}{a-b}\Big\{(\lambda\nu + a)\int_0^t e^{-a\tau}\gamma(\tau)\,d\tau - \\ - \mu\sqrt{\nu}\,a\int_0^t e^{-a\tau}\,d\tau\int_0^\tau \frac{\gamma(u)\,du}{\sqrt{\tau-u}} + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\int_0^t \frac{e^{-a\tau}\,d\tau}{\sqrt{\tau}} - \\ (13) \qquad - (\lambda\nu + b)\,V_0\Big\} - \frac{e^{bt}}{a-b}\Big\{(\lambda\nu + b)\int_0^t e^{-b\tau}\gamma(\tau)\,d\tau - \\ - \mu\sqrt{\nu}\,b\int_0^t e^{-b\tau}\,d\tau\int_0^\tau \frac{\gamma(u)\,du}{\sqrt{\tau-u}} + \\ + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\int_0^t \frac{e^{-b\tau}\,d\tau}{\sqrt{\tau}} - (\lambda\nu + a)\,V_0\Big\}. \end{aligned}$$

Non è difficile verificare che questa espressione di $V(t)$ soddisfa effettivamente alle (5), (6); però siccome occorrono, per questa verifica, calcoli alquanto lunghi, per quanto semplici, non staremo a riportarli qui; ci limiteremo a fare in seguito la verifica per un caso particolare.

Supponiamo invece $a = b$; dalla (10) si deduce allora con una seconda integrazione:

$$e^{-at}\,V(t) = \int_0^t du\int_0^u e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau + c_1 t + c_2,$$

ovvero, integrando per parti:

$$(11') \qquad V(t) = t\,e^{at}\int_0^t e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau - e^{at}\int_0^t \tau\,e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau + c_1 t\,e^{at} + c_2\,e^{at},$$

la quale formola, del resto, potrebbe pure dedursi dalla (11) con un passaggio al limite.

Per le costanti c_1, c_2 si trovano i valori:

$$(12') \qquad c_1 = \gamma_0 - (\lambda\nu + a)\,V_0 \quad , \quad c_2 = V_0.$$

Sostituendo nella (11') ad F il suo valore (8), e facendo delle integrazioni per parti, si trova:

$$\begin{aligned} V(t) = t\,e^{at}\Big\{(\lambda\nu + a)\int_0^t e^{-a\tau}\gamma(\tau)\,d\tau - \\ - \mu\sqrt{\nu}\,a\int_0^t e^{-a\tau}\,d\tau\int_0^\tau \frac{\gamma(u)\,du}{\sqrt{\tau-u}} + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\int_0^t \frac{e^{-a\tau}\,d\tau}{\sqrt{\tau}} - \\ - (\lambda\nu + a)\,V_0\Big\} - e^{at}\Big\{(\lambda\nu + a)\int_0^t \tau\,e^{-a\tau}\gamma(\tau)\,d\tau - \\ - \mu\sqrt{\nu}\,a\int_0^t \tau\,e^{-a\tau}\,d\tau\int_0^\tau \frac{\gamma(u)\,du}{\sqrt{\tau-u}} - \int_0^t e^{-a\tau}\gamma(\tau)\,d\tau + \\ + \mu\sqrt{\nu}\int_0^t e^{-a\tau}\,d\tau\int_0^\tau \frac{\gamma(u)\,du}{\sqrt{\tau-u}} + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\int_0^t \frac{\tau\,e^{-a\tau}\,d\tau}{\sqrt{\tau}} - V_0\Big\}, \end{aligned}$$

che, col cambiamento di variabile $\tau = t - u$, può scriversi più semplicemente:

$$
\begin{aligned}
V(t) = (\lambda\nu + a)\int_0^t u\,e^{au}\,\gamma(t-u)\,du - \\
- \mu\sqrt{\nu}\,a\int_0^t e^{au}\,u\,du\int_0^{t-u}\frac{\gamma(v)\,dv}{\sqrt{t-u-v}} + \int_0^t e^{au}\,\gamma(t-u)\,du - \\
- \mu\sqrt{\nu}\int_0^t e^{au}\,du\int_0^{t-u}\frac{\gamma(v)\,dv}{\sqrt{t-u-v}} + \lambda\mu\nu\sqrt{\nu}\,V_0\int_0^t\frac{u\,e^{au}\,du}{\sqrt{t-u}} - \\
- (\lambda\nu + a)\,V_0\,t\,e^{at} + V_0\,e^{at}\,.
\end{aligned}
\tag{13'}
$$

È ora assai facile determinare il cammino z, percorso dal centro della sfera, a partire dalla posizione iniziale $z = 0$. Poichè $\frac{dz}{dt} = V(t)$, con una quadratura, seguita da un'integrazione per parti, si ha dalle (11), (11'):

$$
\begin{aligned}
z = \frac{e^{at}}{a(a-b)}\int_0^t e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau - \frac{e^{bt}}{b(a-b)}\int_0^t e^{-b\tau}\,F(\tau)\,d\tau + \\
+ \frac{1}{ab}\int_0^t F(\tau)\,d\tau + \frac{1}{a-b}\left(\frac{c_1}{a}\,e^{at} + \frac{c_2}{b}\,e^{bt}\right) + \frac{\gamma_0}{ab} - \frac{\lambda\nu + a + b}{ab}\,V_0\,,
\end{aligned}
\tag{14}
$$

$$
\begin{aligned}
z = \frac{at-1}{a^2}\,e^{at}\int_0^t e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau - \frac{e^{at}}{a}\int_0^t \tau\,e^{-a\tau}\,F(\tau)\,d\tau + \\
+ \frac{1}{a^2}\int_0^t F(\tau)\,d\tau + \frac{c_1}{a}\,t\,e^{at} - \frac{c_1 - ac_2}{a^2}\,e^{at} + \frac{\gamma_0 - (\lambda\nu + 2a)\,V_0}{a^2}\,.
\end{aligned}
\tag{14'}
$$

4. Discutiamo ora i valori delle costanti a, b. Dalle (9) si deduce:

$$a + b + 2\sqrt{ab} = \pi\mu^2\nu\,,$$

onde:

$$\sqrt{a} + \sqrt{b} = \mu\sqrt{\pi\nu}\,,$$

quindi: $a + \sqrt{ab} = \mu\sqrt{\pi\nu a}$, cioè:

$$\lambda\nu + a = \mu\sqrt{\pi\nu a} \quad , \quad \lambda\nu + b = \mu\sqrt{\pi\nu b}\,. \tag{15}$$

Inoltre, posto:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\pi\mu^2 - 2\lambda)\,\nu \quad , \quad \beta = \frac{1}{2}\,\mu\nu\sqrt{\pi(\pi\mu^2 - 4\lambda)}\,,$$

si può assumere:

$$a = \alpha + \beta \quad , \quad b = \alpha - \beta\,.$$

Supponendo ora:

$$\pi\mu^2 - 4\lambda > 0\,, \tag{16}$$

cioè, a causa delle (I):

$$5\varrho > 8\eta\,,$$

i valori delle costanti $a\,,\,b$ sono *reali e positivi.*

Se poi:

(16′) $$\pi\mu^2 - 4\lambda = 0\,, \quad \text{onde} \quad 5\varrho = 8\eta$$

si ha:

$$a = b = \frac{4\nu}{R^2}\,.$$

Supposto invece:

(16″) $$\pi\mu^2 - 4\lambda < 0\,,$$

le costanti $a\,,\,b$ sono immaginarie; inoltre se:

(17) $$\pi\mu^2 - 2\lambda > 0\,, \quad \text{cioè:} \quad 7\varrho > 4\eta$$

la parte reale delle costanti $a\,,\,b$ è *positiva*, mentre tale parte reale è *negativa* se:

(17′) $$\pi\mu^2 - 2\lambda < 0\,, \quad \text{cioè:} \quad 7\varrho < 4\eta\,.$$

Le condizioni precedenti, inerenti alla realtà o non delle costanti $a\,,\,b$ sono indipendenti dal coefficiente cinematico di viscosità ν del liquido, ma dipendono soltanto dalla sua densità ϱ, e dalla densità η della sfera che si muove nel liquido.

Se è verificata la (16) si riconosce facilmente che la (11) può scriversi sotto la forma:

$$V(t) = \int_0^t \frac{\operatorname{senh}(\beta u)}{\beta} F(t-u)\, e^{\alpha u}\, du + \\ + [\gamma_0 - (\lambda\nu + \alpha)\, V_0]\, \frac{\operatorname{senh}(\beta t)}{\beta}\, e^{\alpha t} + V_0 \cosh(\beta t)\, e^{\alpha t}\,,$$

ove $\operatorname{senh}(\beta t)$, $\cosh(\beta t)$ indicano il seno e coseno iperbolico dell'argomento βt.

Se è verificata la (16″), si trova invece l'espressione perfettamente analoga:

$$V(t) = \int_0^t \frac{\operatorname{sen}(\beta' u)}{\beta'} F(t-u)\, e^{\alpha u}\, du + \\ + [\gamma_0 - (\lambda\nu + \alpha)\, V_0]\, \frac{\operatorname{sen}(\beta' t)}{\beta'}\, e^{\alpha t} + V_0 \cos(\beta' t)\, e^{\alpha t}\,,$$

ove:

$$\beta' = \frac{1}{2}\,\mu\nu\sqrt{\pi(4\lambda - \pi\mu^2)} > 0\,.$$

Se è soddisfatta la (16′) si deduce:

$$V(t) = \int_0^t u\, F(t-u)\, e^{\alpha u}\, du + [\gamma_0 - (\lambda\nu + \alpha)\, V_0]\, t\, e^{\alpha t} + V_0\, e^{\alpha t}\,,$$

Astronomia. — *Sulla più opportuna scelta delle declinazioni stellari per determinare le costanti strumentali azimut e collimazione e l'errore dell'orologio usando lo strumento dei passaggi in meridiano senza inversione* (1). Nota del dott. Giovanni Zappa, presentata dal Socio Elia Millosevich.

Quando si possiede un grande strumento in meridiano, il metodo ovvio del determinare la collimazione C invertendo, oltre essere faticoso, può provocare, per la sottrazione e l'immissione successiva d'un grande peso sui cuscinetti di sostegno, deviazioni strumentali, minime sì, ma tuttavia dell'ordine della grandezza C che si cerca. Volendo evitare l'inversione si presenta il metodo dei due collimatori; ma questi sono generalmente di portata non comparabile a quella dei cerchi meridiani e per essi la coincidenza dei fili può lasciare residui anche di 2″, non avvertiti per la piccola amplificazione degli oculari, senza dire che si incontrano gravi difficoltà per la loro conveniente istallazione nel meridiano a nord e a sud dello strumento dei passaggi. L'altro metodo fisico, quello del bagno a mercurio usato con la livella, dà, è vero, ottimi risultati, quando di impianto e mezzi ottimi si disponga, ma richiede sempre un tempo piuttosto lungo.

Pertanto nell'uso pratico si ricorre in generale alla determinazione delle tre incognite C, azimut A ed errore dell'orologio Δt colle osservazioni di stelle opportunamente scelte; ma sta appunto in questa opportuna scelta la ragione della presente Nota, poichè l'osservatore può trovarsi, ove non proceda con cautela, di fronte a risultati incerti o illusori, o per lo meno in condizioni tali che gli errori di osservazione e quelli delle ascensioni rette stellari influiscano in modo gravissimo sui valori delle incognite che debbono esser determinate.

Cominciamo col trattare il caso più semplice, quello in cui si osservano tre sole stelle.

Ci troveremo da risolvere le tre equazioni

$$\alpha_1 - T_1 = \Delta t + a_1 A + c_1 C$$
$$\alpha_2 - T_2 = \Delta t + a_2 A + c_2 C$$
$$\alpha_3 - T_3 = \Delta t + a_3 A + c_3 C,$$

nelle quali, occorre appena dirlo, le α sono le ascensioni rette apparenti affette anche dell'aberrazione diurna, i T i passaggi osservati corretti dell'effetto dell'inclinazione determinata con la livella, e quando ne sia il caso di quello della marcia dell'orologio, le a i coefficienti di azimut e le c

(1) R. Osservatorio Astronomico al Collegio Romano.

quelli della collimazione calcolati in modo che le incognite A e C risultino in tempo come naturalmente è richiesto per Δt.

Qualunque siano le α e le δ, teoricamente, salvo casi specialissimi le tre incognite vengono determinate, ma praticamente e per gli errori dell'osservare e per i limiti delle approssimazioni numeriche la cosa è ben diversa. Di solito si osservano due stelle polari, una in culminazione superiore ed una in culminazione inferiore insieme con una terza stella non polare; però è frequentissimo il caso che pur seguendo questa norma non si riesca ad ottenere una sicura risoluzione del sistema: le condizioni alle quali devono soddisfare le tre stelle sono più restrittive.

Sia $\alpha_2\,\delta_2$ la polare culminante inferiormente, allora le tre equazioni, quando si segua il metodo di Meyer, assumono la forma

$$M_1 = \Delta t + \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_1)}{\cos \delta_1} A + \sec \delta_1 C$$

$$M_2 = \Delta t + \frac{\operatorname{sen}(\varphi + \delta_2)}{\cos \delta_2} A - \sec \delta_2 C$$

$$M_3 = \Delta t + \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_3)}{\cos \delta_3} A + \sec \delta_3 C\,,$$

e la precisione maggiore o minore del sistema viene data dal valore assoluto maggiore o minore del determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & \dfrac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_1)}{\cos \delta_1} & \sec \delta_1 \\ 1 & \dfrac{\operatorname{sen}(\varphi + \delta_2)}{\cos \delta_2} & -\sec \delta_2 \\ 1 & \dfrac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_3)}{\cos \delta_3} & \sec \delta_3 \end{vmatrix}.$$

Se sciogliamo i seni di archi somma o differenza ed effettuiamo la divisione dei coseni, che sono al denominatore, abbiamo

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & \operatorname{sen}\varphi - \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_1 & \sec \delta_1 \\ 1 & \operatorname{sen}\varphi + \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_2 & -\sec \delta_2 \\ 1 & \operatorname{sen}\varphi - \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_3 & \sec \delta_3 \end{vmatrix}$$

e sottraendo dalla seconda colonna la prima moltiplicata per $\operatorname{sen}\varphi$ e moltiplicando successivamente la seconda linea e la seconda colonna per -1

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_1 & \sec \delta_1 \\ -1 & \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_2 \\ 1 & \cos\varphi \operatorname{tg} \delta_3 & \sec \delta_3 \end{vmatrix}$$

cioè

$$\Delta = \Delta' \cos \varphi$$

per

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 1 & \operatorname{tg} \delta_1 & \sec \delta_1 \\ -1 & \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_2 \\ 1 & \operatorname{tg} \delta_3 & \sec \delta_3 \end{vmatrix}.$$

Aggiungendo la seconda linea alla prima e alla terza giungiamo a

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 0 & \operatorname{tg} \delta_1 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_1 + \sec \delta_2 \\ -1 & \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_2 \\ 0 & \operatorname{tg} \delta_3 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_3 + \sec \delta_2 \end{vmatrix}$$

cioè a

$$\Delta' = \begin{vmatrix} \operatorname{tg} \delta_1 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_1 + \sec \delta_2 \\ \operatorname{tg} \delta_3 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_3 + \operatorname{sen} \delta_2 \end{vmatrix}.$$

Notiamo incidentalmente come per il calcolo sia molto più comoda questa forma

$$\Delta = \cos \varphi \begin{vmatrix} \operatorname{tg} \delta_1 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_1 + \sec \delta_2 \\ \operatorname{tg} \delta_3 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_3 + \sec \delta_2 \end{vmatrix}$$

in luogo di quella di partenza, specialmente quando si disponga di tavole coi valori numerici delle funzioni trigonometriche. Di più osserviamo come da questa appaia subito evidente l'impossibilità di risolvere il problema, come è ovvio, per $\varphi = 90$. Ed inoltre vediamo come più siamo vicini all'equatore e meglio possiamo risolvere il nostro sistema.

Dalla forma

$$\Delta' = \begin{vmatrix} \operatorname{tg} \delta_1 + \operatorname{tg} \delta_2 & \sec \delta_1 + \sec \delta_2 \\ \operatorname{tg} \delta_2 + \operatorname{tg} \delta_3 & \sec \delta_2 + \sec \delta_3 \end{vmatrix}$$

passiamo subito all'altra

$$\Delta' = [\operatorname{tg} \delta_1 + \operatorname{tg} \delta_2] [\sec \delta_3 + \sec \delta_2] - [\sec \delta_1 + \sec \delta_2] [\operatorname{tg} \delta_3 + \operatorname{tg} \delta_2] \equiv \Delta''$$

e all'equivalente

$$\Delta' = \frac{\operatorname{sen} \delta_1 - \operatorname{sen} \delta_3}{\cos \delta_1 \cos \delta_3} + \frac{\operatorname{sen} \delta_2 - \operatorname{sen} \delta_3}{\cos \delta_3 \cos \delta_2} + \frac{\operatorname{sen} \delta_1 - \operatorname{sen} \delta_2}{\cos \delta_1 \cos \delta_2} \equiv \Delta'''.$$

Su queste due ultime forme baseremo le nostre considerazioni per determinare il modo di rendere più sicura la soluzione del sistema. È ovvio che per tale scopo dovremo vedere come rendere il più grande possibile il Δ^2.

La questione dunque è semplicemente di massimi e minimi, ma per le tre variabili indipendenti in cui c'imbattiamo e più per la forma trascendente complicata, lo studio contemporaneo delle derivate prime e del differenziale secondo non presenta tutta la semplicità desiderabile e di più per il campo ristretto da considerare praticamente tal metodo non ci condurrebbe ad utili risultati.

Vediamo intanto subito come Δ^2 sia massimo per i due sistemi

$$\begin{aligned} \delta_1 &= +90^\circ & \delta_1 &= -90^\circ \\ \delta_2 &= \pm 90^\circ & \delta_2 &= \pm 90^\circ \\ \delta_3 &= -90^\circ & \delta_3 &= +90^\circ \end{aligned}$$

e minimo per

$$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 .$$

Questo anzi sarebbe il risultato al quale giungeremmo per la via ordinaria; ma se nel minimo facilmente, volendo, potremmo cadere, presso il massimo invece non potremmo mai trovarci per il campo limitato di cielo che possiamo osservare. Se consideriamo, ad esempio, il caso degli osservatori italiani, che sono compresi tra le latitudini $+37^\circ$ e $+46^\circ$, quando ci si ponga la condizione di osservare astri con almeno 20° di altezza ci troviamo come limiti, per le culminazioni superiori il polo e da -33° a -24° e per le culminazioni inferiori il polo e da 73° a 64° rispettivamente.

Se conveniamo di chiamare delle due stelle 1 e 3, quella con la δ maggiore con 1 e l'altra con 3, il massimo dato di sopra si restringe a

$$\begin{aligned} \delta_1 &= +90^\circ \\ \delta_2 &= +90^\circ \end{aligned}$$

e ci resta di vedere come prendere il δ_3 e verificare insieme se questo spostamento del δ_3 non ci porta a dover modificare δ_1 e δ_2.

Come primo passo sostituiamo allo studio del Δ^2 quello più semplice del Δ; e per questo osserviamo che il Δ assume solo valori positivi, date beninteso le nostre ipotesi, chè basterebbe per esempio mutar tra loro le stelle 1 e 3 per passare a valori negativi. Che il Δ sia sempre positivo lo vediamo dalla forma Δ''' ad esso equivalente a parte del fattore $\cos\varphi$ del quale già ci siamo occupati e che non modifica per nulla i nostri ragionamenti. Di fatti dei tre termini che costituiscono questo Δ''' il primo cioè il

$$\frac{\operatorname{sen}\delta_1 - \operatorname{sen}\delta_3}{\cos\delta_1 \cos\delta_3}$$

è sempre positivo per essere $\delta_1 > \delta_3$ per ipotesi e $\delta_1 < 90^\circ$ e $\delta_3 < 90^\circ$ per la natura del problema.

Gli altri due termini

$$\frac{\operatorname{sen}\delta_2 - \operatorname{sen}\delta_3}{\cos\delta_2\cos\delta_3} + \frac{\operatorname{sen}\delta_1 - \operatorname{sen}\delta_2}{\cos\delta_1\cos\delta_2}$$

quando siano messi sotto la forma

$$[\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3]\sec\delta_2 - [\sec\delta_1 - \sec\delta_3]\operatorname{tg}\delta_2$$

ci appaiono anch'essi nel loro complesso positivi; di fatti è sempre

$$\sec x > \operatorname{tg} x$$
$$\operatorname{tg} y - \operatorname{tg} z > \sec y - \sec z$$
$$\text{per } y > z$$
$$\text{e } \sec\delta_2 > 0.$$

Possiamo dunque concludere esser legittimo il considerare semplicemente il Δ anzichè il Δ^2 per determinarne il massimo, purchè si tenga presente che è sempre $\Delta > 0$.

Se fosse possibile separare le variabili, cioè ottenere

$$\Delta = \Delta_1(\delta_1) + \Delta_2(\delta_2) + \Delta_3(\delta_3)$$

il problema sarebbe facilmente risoluto: una via simile a questa, non proprio questa perchè impossibile, sarà quella che terremo: dalla forma Δ'' e dalla Δ''' trarremo tre espressioni in ciascuna delle quali potremo studiare gli effetti di una sola variabile prescindendo da quelli delle altre.

Se dal Δ'' prendiamo i due termini che contengono il δ_3 abbiamo

$$\Delta'_3 = \sec\delta_3[\operatorname{tg}\delta_1 + \operatorname{tg}\delta_2] - \operatorname{tg}\delta_3[\sec\delta_1 + \sec\delta_2]$$

e le variazioni del Δ per il δ_3 saranno identiche a quelle di questo Δ'_3 e dunque possiamo scrivere

$$\frac{\partial\Delta}{\partial\delta_2} \equiv \frac{\partial\Delta'_3}{\partial\delta_3} = \frac{1}{\cos^2\delta_3}[\}\operatorname{tg}\delta_1 + \operatorname{tg}\delta_2\{\operatorname{sen}\delta_3 - \}\sec\delta_1 + \sec\delta_2\{];$$

ora, qualunque sieno i valori di δ_1 e δ_2, sempre restando verificate le condizioni precedenti, la parte tra le parentesi quadre è sempre negativa per essere

$$\Sigma\operatorname{tg} < \Sigma\operatorname{sen},$$

per cui possiamo dire che qualunque sieno i valori di δ_1 e δ_2 il Δ'_3 e quindi il Δ cresce col diminuire del δ_3 e diminuisce col crescere di quello per tutto il campo che dobbiamo considerare; e fissiamo come prima conclusione che occorrerà per determinar bene il problema che il δ_3 sia il più australe possibile, assegnando per noi come limite di δ_3 fra — 33° e — 24° secondo le latitudini.

Ugualmente prendendo i due termini che contengono δ_1 cioè

$$\Delta_1' = \operatorname{tg}\delta_1 [\sec\delta_2 + \sec\delta_3] - \sec\delta_1 [\operatorname{tg}\delta_2 + \operatorname{tg}\delta_3]$$

otteniamo

$$\frac{\partial\Delta}{\partial\delta_1} \equiv \frac{\partial\Delta_1'}{\partial\delta_1} = \frac{1}{\cos^2\delta_2} [\sec\delta_2 + \sec\delta_3] - [\operatorname{tg}\delta_2 + \operatorname{tg}\delta_3] \operatorname{sen}\delta_1 .$$

La parte tra parentesi quadre (quella fuori parentesi è positiva come nel caso precedente per essere un quadrato) è sempre positiva, qualunque possano essere, sempre con le condizioni fissate, i valori delle δ_2 e δ_3; e dunque possiamo dire che qualunque sieno i valori di δ_2 e δ_3 il Δ_1' e quindi il Δ cresce col crescere di δ_1 e fissiamo come seconda conclusione che occorrerà per determinar bene il problema che il δ_1 sia preso il più boreale possibile.

Da ultimo prendendo i termini con δ_2 sotto la forma già determinata

$$\Delta_2' = [\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3] \sec\delta_2 - [\sec\delta_1 - \sec\delta_3] \operatorname{tg}\delta_2$$

otteniamo la derivata

$$\frac{\partial\Delta}{\partial\delta_2} \equiv \frac{\partial\Delta_2'}{\partial\delta_2} = \frac{1}{\cos^2\delta_2} [(\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3) \operatorname{sen}\delta_2 - (\sec\delta_1 - \sec\delta_3)] = \frac{1}{\cos^2\delta_2} \Delta_2'' .$$

E qui non possiamo ragionare come precedentemente poichè la parte tra le parentesi quadre non ha segno costante; ma fortunatamente questo dipende dal δ_2.

Vediamo subito come la derivata sia nulla per

$$\Delta_2'' = 0$$

cioè in

$$\operatorname{sen}\delta_2 = \frac{\sec\delta_1 - \sec\delta_3}{\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3} ,$$

e questa è una condizione di massimo o di minimo per la Δ relativamente però alla sola δ_2: la derivata seconda della Δ al punto considerato ha il valore nello stesso punto, corrispondente a $\Delta_2'' = 0$, di

$$\frac{1}{\cos^2\delta_2} \frac{\partial\Delta_2''}{\partial\delta_2}$$

cioè

$$\frac{1}{\cos^2\delta_2} [\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3] \cos\delta_2 = \frac{\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3}{\cos\delta_2}$$

e per essere $\delta_1 > \delta_3$ e $\delta_2 < 90°$ si ha

$$\frac{\operatorname{tg}\delta_1 - \operatorname{tg}\delta_3}{\cos\delta_2} > 0$$

cioè che il punto

$$\text{sen } \delta_2 = \frac{\sec \delta_1 - \sec \delta_3}{\text{tg } \delta_1 - \text{tg } \delta_3}$$

è un punto di minimo per la Δ relativamente alla sola δ_2.

Discostandoci da questo minimo per δ_2 crescente o decrescente la Δ cresce continuamente per tutto il campo, qualunque sieno i valori della δ_1 e della δ_3. Tale punto di minimo però dipende dai valori δ_1 e δ_3 quindi non possiamo dire a priori prima di ogni altra considerazione come decidere del modo di prendere il δ_2 indipendentemente dalla δ_1 e δ_3. Per poter giungere anche a questo calcoliamoci tale punto di minimo per tutti i valori possibili di δ_1 combinati coi possibili di δ_3: e per le considerazioni su fatte prendiamo δ_1 da 60° a 85° di cinque in cinque gradi e δ_3 da + 5° a — 25° parimenti di cinque in cinque gradi. E così otteniamo la seguente tabella dei valori di δ_2 che per determinati valori di δ_1 e δ_3 rendono minima la Δ.

δ_3	+ 5°	0	— 5	— 10	— 15	— 20	— 25
δ_2 85°	+ 67°,4	66°.4	65°.4	64°.3	63°.2	62°.0	60°.7
» 80	58.4	57.1	55.7	54.2	52.7	51.1	49.3
» 75	51.7	50.1	48.5	46.8	45.0	43.1	41.1
» 70	46.2	44.4	42.6	40.7	38.8	36.7	34.5
» 65	41.5	39 6	37.6	35.6	33.5	31.3	28.9
» 60	37.3	35.3	33.2	31.0	28.8	26.5	+ 24.1

E da esso vediamo come il minimo per δ_2 raggiunge appena nel caso più sfavorevole il limite superiore delle stelle osservabili e quindi possiamo dire anche che dovremo prendere il δ_2 il più boreale possibile.

Dunque, concludendo, devesi desumere:

Una stella culminante superiormente il più boreale possibile.
Una stella culminante inferiormente il più boreale possibile.
Una stella culminante il più australe possibile.

Questi sono i criteri diremo così analitici, ai quali bisogna aggiungere i pratici, e per questi non saranno poi da prendersi le due stelle boreali eccessivamente polari per gli errori maggiori di osservazione, per il tempo che richiede l'osservarle e per il piccolo numero di tali astri nel catalogo fondamentale che può costringere sia ad aspettare per un lungo tempo, sia ad allargare eccessivamente l' intervallo delle osservazioni.

Per queste cause e per l'altra che non sempre è possibile formarsi il programma d'osservazione ideale riportiamo da ultimo in due tabelle il valore del Δ' cioè del $\frac{\Delta}{\cos \varphi}$ per

$\delta_1 = 80°$ $\quad$ $\delta_2 = 80°$ $\quad$ $\delta_3 = \quad 0°$
$= 70$ $\quad$ $= 70$ $\quad$ $= -10°$
$= 60$ $\quad$ $= -20°$
$= 50$ $\quad$ $= -30°$

$\delta_2 = 80.$

δ_3	0°	— 10	— 20	— 30
$\delta_1 + 80°$	11.34	13.55	16.26	19.75
» 70	7.66	9.32	11.36	13.98
» 60	6.04	7.52	9.34	11.66
» 50	4.91	6.30	8.01	10.19

$\delta_2 = 70.$

δ_3	0°	— 10	— 20	— 30
$\delta_1 + 80°$	9.18	10.84	12.88	15.50
» 70	5.50	6.61	7.98	9.72
» 60	4.05	4.99	6.13	7.59
» 50	3.15	4 00	5.03	6.35

Abbiamo così esaurito il caso di tre stelle e passiamo a trattare brevemente quello di n. Le considerazioni fatte sinora ci conducono subito a stabilire di osservare tre gruppi di stelle, uno di boreali culminanti superiormente, uno di boreali culminanti inferiormente ed infine uno di australi: per ciascheduno di essi dovremo seguire le norme date precedentemente per le singole stelle, vale a dire che i due gruppi delle boreali dovranno esser composti di stelle il più possibile polari, quello delle australi, il più possibile australi. Ognuno de' tre gruppi di equazioni risultanti dovrà esser ridotto per suo proprio conto ad una sola equazione ed infine le tre equazioni così ottenute ci daranno i valori delle tre incognite cercate. È forse utile osservare come la distinzione delle n equazioni in tre classi non è raggruppamento arbitrario di alcune tra equazioni equivalentesi sotto l'aspetto

della teoria degli errori, cioè per i dati delle osservazioni e per la natura dei coefficienti; quando però non si voglia fare tale separazione si dovrà formare ciascun gruppo con un numero uguale di stelle rispondenti sempre in ognuno di essi alla relativa norma data sopra, cioè prendere n stelle boreali in culminazione superiore il più polari possibile, n in culminazione inferiore parimenti il più polari possibile, n australi il più australi possibile, e poi si dovranno trattare le 3 n equazioni risultanti tutte insieme nel modo ordinario.

Quando poi non volessimo seguire questa restrizione talvolta incomoda di osservare un numero di astri multiplo di tre, ci vedremmo venir meno i criteri precedentemente stabiliti per la formazione del programma d'osservazione e dovremmo calcolarci in precedenza il determinante Δ, facendo un lavoro necessario sempre e che può risparmiarci quello dell'osservare quando fossimo caduti su una cattiva scelta di stelle.

E per far comodamente tale calcolo trasformiamo da ultimo detto determinante.

Dalla forma primitiva

$$\begin{vmatrix} 1 & \Sigma \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_i)}{\cos \delta_i} & \Sigma \sec \delta_i \\ \Sigma \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_i)}{\cos \delta_i} & \Sigma \frac{\operatorname{sen}^2(\varphi - \delta_i)}{\cos^2 \delta_i} & \Sigma \sec \delta_i \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_i)}{\cos \delta_i} \\ \Sigma \sec \delta_i & \Sigma \sec \delta_i \frac{\operatorname{sen}(\varphi - \delta_i)}{\cos \delta_i} & \Sigma \sec^2 \delta_i \end{vmatrix}$$

nella quale non distinguiamo per il momento le culminazioni superiori dalle inferiori, passiamo subito all'altra

$$\begin{vmatrix} n & n \operatorname{sen} \varphi - \cos \varphi \, \Sigma \operatorname{tg} \delta_i & \Sigma \sec \delta_i \\ n \operatorname{sen} \varphi - \cos \varphi \, \Sigma \operatorname{tg} \delta_i & n \operatorname{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi \, \Sigma \operatorname{tg}^2 \delta_i - 2 \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi \, \Sigma \operatorname{tg} \delta_i & \operatorname{sen} \varphi \, \Sigma \sec \delta_i - \cos \varphi \, \Sigma \operatorname{tg} \delta_i \sec \delta_i \\ \Sigma \sec \delta_i & \operatorname{sen} \varphi \, \Sigma \sec \delta_i - \cos \varphi \, \Sigma \operatorname{tg} \delta_i \sec \delta_i & \Sigma \sec^2 \delta_i \end{vmatrix}$$

con la quale introduciamo subito tale distinzione col prendere negative le tangenti e le secanti relative alle culminazioni inferiori, mentre dovremo sempre porre $\operatorname{tg} - \delta = - \operatorname{tg} \delta$.

Sottraendo successivamente dalla seconda colonna la prima moltiplicata per $\operatorname{sen} \varphi$ e dalla seconda linea la prima moltiplicata per lo stesso fattore otteniamo

$$\Delta = \cos \varphi \begin{vmatrix} n & \Sigma \operatorname{tg} \delta_i & \Sigma \sec \delta_i \\ \Sigma \operatorname{tg} \delta_i & \Sigma \operatorname{tg}^2 \delta_i & \Sigma \operatorname{tg} \delta_i \sec \delta_i \\ \Sigma \sec \delta_i & \Sigma \sec \delta_i \operatorname{tg} \delta_i & \Sigma \sec^2 \delta_i \end{vmatrix}$$

dalla quale espressione infine per

$$\Sigma_i \operatorname{tg} \delta_i = T$$
$$\Sigma_i \sec \delta_i = S$$
$$\Sigma_i \operatorname{tg}^2 \delta_i = T_2$$
$$\Sigma_i \sec^2 \delta_i = S_2$$
$$\Sigma_i \sec \delta_i \operatorname{tg} \delta_i = C ,$$

con i segni sopraddetti per i singoli termini delle sommatorie, l'ultima

$$\Delta = \cos \varphi \{ n [T_2 S_2 - C^2] + T [CS - TS_2] + S [TC - ST_2] \} .$$

Fisica. — *Le stratificazioni nella scintilla elettrica.* Nota di L. Magri, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sulla radioattività della cotunnite vesuviana* (1). Nota del dott. Paolo Rossi, presentata dal Corr. M. Cantone.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti il dott. Zambonini (2) richiamava l'attenzione sopra un minerale vesuviano, la cotunnite, che presentava una radioattività assai maggiore di quella di altri prodotti vulcanici finora esaminati. Mi si presentò così spontanea la ricerca della sostanza o delle sostanze radioattive che accompagnano questo minerale.

Intrapresi questo studio nel mese di luglio ed espongo in questa Nota i risultati finora ottenuti.

Per l'esame della radioattività mi servii d'un elettroscopio del tipo Wilson, interponendo fra la sostanza attiva e la camera dell'elettroscopio uno schermo di alluminio dello spessore di cm. 0,0105 quando volevo studiare l'effetto dei raggi β separatamente da quello dei raggi α.

(1) Questo lavoro fu eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Napoli, diretto dal prof. M. Cantone, al quale mi è grato esprimere pubblicamente un vivo ringraziamento per essermi stato largo di incoraggiamento e di aiuto e per aver messo a mia disposizione quanto poteva fornire il laboratorio. Mi è doveroso aggiungere un ringraziamento al prof. E. Scacchi, che mi ha gentilmente concesso l'esame del minerale di appartenenza dell'Istituto di mineralogia da lui diretto, nonchè al dott. F. Zambonini che generosamente mi cedette per questo studio cotunnite da lui raccolta nell'aprile di quest'anno.

(2) F. Zambonini, *Sulla radioattività della cotunnite vesuviana.* Rend. R. Acc. Lincei, Vol. XVI, 1° sem. (1907) pag. 975.

Per la carica dell'elettroscopio disponevo di due batterie Krüger di 100 elementi ciascuna del tipo Weston. A ciascun intervallo della scala micrometrica corrispondevano sempre 0,66 volta.

Per dare un'idea della sensibilità dell'elettroscopio usato, dirò che gr. 0,1 di ossido nero d'uranio, disteso quanto meglio era possibile sopra 3 cm.^{2} di superficie, determinava — non interponendo alcuno schermo — una caduta di potenziale di 53 volta al minuto primo, corrispondenti ad 80 divisioni della scala micrometrica, mentre nelle stesse condizioni l'effetto ionizzante di gr. 0,1 di cotunnite ridotta in polvere era di 40 divisioni al minuto, conformemente a quanto ha trovato il Zambonini (l. c.), tenuto presente che il nitrato d'uranile ha un'attività che è, secondo Curie, $^7/_{16}$ di quella dell'ossido d'uranio.

Si intende che in tutte le determinazioni ho tenuto conto della dispersione naturale dell'aria racchiusa nell'elettroscopio. Però a questo proposito debbo far osservare che essa variava notevolmente (fino al 30 % circa) anche nel corso della giornata (1). Per es. accertai più d'una volta che lasciando alla sera l'elettroscopio carico, alla mattina seguente la posizione delle foglioline accusava una caduta di potenziale considerevolmente maggiore di quella che si sarebbe dovuto avere se di notte la dispersione naturale fosse stata uguale, in media, a quella diurna. Siccome però mi rese certo che la dispersione naturale si manteneva praticamente costante (2) in corrispondenza ad un minimo nelle ore pomeridiane, così procurai di esperimentare quasi sempre in queste ore, dispensandomi dal fare frequenti determinazioni della dispersione naturale, che avrebbero richiesto necessariamente un enorme dispendio di tempo.

Avendo anzitutto accertato che fra le sostanze radioattive che accompagnano la cotunnite non ve ne sono di quelle che dànno luogo all'emanazione e conseguentemente all'attività indotta sui corpi che si trovano in presenza dell'emanazione stessa, procedetti allora a parecchie prove tendenti a separare qualcuna delle sostanze radioattive contenute nella cotunnite, esaminando ogni volta separatamente l'attività dovuta ai raggi α, e che brevemente chiamerò attività α, da quella dovuta ai raggi β e γ.

Approfittando del fatto che il $PbCl_2$ è assai più solubile nell'acqua bollente che nell'acqua fredda, separai da una soluzione bollente di cotunnite, mediante raffreddamento, dei piccoli cristalli di $PbCl_2$, che confrontai sia con altra cotunnite, sia col residuo che ottenni tirando a secco la soluzione raffreddata.

(1) Intorno alle variazioni periodiche giornaliere della ionizzazione spontanea veggansi le recenti memorie.

A. Wood a. N. R. Campbell., Phil. Mag., febbraio 1907; G. Accolla, N. Cimento, maggio 1907.

(2) Avevo allora uno spostamento della fogliolina di circa 0,15 divisioni per minuto primo.

Si intende che in questo ed in analoghi confronti esaminavo i diversi prodotti presi in pesi uguali (generalmente di gr. 0,1) e distesi quanto era possibile sopra superfici uguali (cm.^{2} 3).

Orbene, il $PbCl_2$ precipitato per raffreddamento non differiva essenzialmente nelle sue proprietà radioattive nè dal residuo ottenuto per evaporazione, nè dalla cotunnite, se non in ciò che mostrava una radioattività un poco più piccola.

Feci precipitare mediante acido solforico il solfato di piombo da una soluzione di cotunnite. Tanto l'attività α, quanto la β, γ di questo precipitato, lavato ed essicato a moderato calore, aumentarono notevolmente nel corso d'una settimana. Lasciando questo $PbSO_4$ attivo sopra una lamina rovente di platino per un po' di tempo, scomparve circa la metà dell'attività α, ma si mantenne pressochè inalterata l'attività β, γ. Inoltre una spirale di rame tersa, tenuta per circa 8 ore in una soluzione acquosa di cotunnite, acquistò una forte attività, che si mantenne pressochè costante per qualche giorno, ed i cui effetti ionizzanti erano completamente annullati coll'interposizione dello schermo di alluminio di cm. 0,0105.

La spirale di rame attivata, portata all'arroventamento fino ad iniziale fusione del rame, non conservò che pochi centesimi dell'attività primitiva.

Faccio notare incidentalmente che l'annullarsi dell'effetto ionizzante, — dovuto all'attività della spirale di rame — coll'interposizione dello schermo di alluminio, mostra che detto schermo è sufficiente per la separazione completa dell'effetto dei raggi α, emessi da una delle sostanze radioattive contenute nella cotunnite.

Per tutti questi fatti si rendeva sommamente probabile che la marcata attività α della cotunnite fosse dovuta al polonio o radio F, e che l'attività β, γ fosse dovuta al radio E: infatti fra le sostanze radioattive note solo il radiotorio ed il polonio hanno la proprietà di emettere solamente raggi α e di presentare in pari tempo una trasformazione così lenta da non essere apprezzabile nel corso di qualche giorno. Il radiotorio però va escluso per la mancanza della emanazione, e d'altra parte è caratteristico del radio F il fatto di essere una sostanza di attività α che volatilizza a temperatura inferiore di un'altra (il radio E) di attività β, γ, che normalmente l'accompagna, e conformemente a ciò il $PbSO_4$ portato ad alta temperaturatura perdette buona parte dell'attività α, e non l'attività β, γ.

Per togliere ogni incertezza sulla natura delle sostanze che attivano la cotunnite, cercai di separare da una soluzione di cotunnite il radio F, sospendendovi dei pezzi di bismuto, sul quale, è noto, si deposita il polonio. Sul bismuto però si depositava anche una sostanza attiva in raggi β e γ; il fatto era dovuto probabilmente ad impurità contenute nel bismuto (1), e di esso

(1) Skl. Curie, *Nachtrag zu meiner Mitteil.* etc. Phys. Zs. 7 Jahrg. (1906) pag. 180).

approfittai per impoverire, quanto più era possibile, la soluzione di cotunnite delle sostanze capaci di emettere raggi osservabili.

Dopo aver lasciata la soluzione di cotunnite per una settimana in presenza di diversi pezzi di bismuto a larga superficie, feci evaporare fino a secchezza parte della soluzione, e del residuo secco di $PbCl_2$ presi in esame al solito gr. 0,1. Allo scopo però di ottenere un ulteriore impoverimento delle sostanze che emettono raggi, feci precipitare dalla rimanente soluzione del $PbSO_4$; portai in seguito questo precipitato, dopo il lavaggio, al calor rosso in una capsula di porcellana e ne presi in esame gr. 0,11 per avere pressochè la stessa quantità di piombo che in gr. 0,1 di $PbCl_2$.

L'attività β, γ dei due preparati era press'a poco la stessa, ma l'attività α del $PbCl_2$ era inizialmente quintupla di quella del $PbSO_4$. Di giorno in giorno aumentava tanto l'attività α, quanto la β, γ di entrambi i preparati.

Mi fermerò anzitutto a considerare quest'ultima radioattività, che d'ora in poi chiamerò semplicemente attività β in quanto che l'effetto dovuto ai raggi γ, nel caso del RaE, è al massimo 0,3 per mille di quella dei raggi β, secondo Meyer e Schweidler, e propriamente, secondo H. W. Schmidt, 0,16 per mille (1).

Il modo con cui aumentava col tempo l'effetto dei raggi β dei due preparati risulta dalle tabelle I e II.

TABELLA I.
$PbSO_4$

t giorni	I div./min.	t giorni	I div./min.
0	0,30	9,92	1,785
0,92	0,51	10,98	1,82
1,69	0,73	11,83	1,90
2,62	0,935	13,0	1,955
3,96	1,17	15,02	2,09
5,87	1,39	15,85	2,14
7,96	1,615	19,0	2,21
8,93	1,73		

Il tempo caratteristico di trasformazione è di giorni 5,6.

TABELLA II.
$PbCl_2$

t giorni	I div./min.	
0	0,255	Il tempo caratteristico di trasformazione è di giorni 5,7.
0,92	0,46	
1,69	0,67	
2,62	0,935	
3,96	1,15	
5,87	1.46	
7,96	1,61	
8,94	1,70	
11,0	1,84	
15,90	2,16	
18,98	2,23	

Il tempo venne misurato in giorni dal momento della prima determinazione, fatta appena ottenuto il preparato, e l'attività dal numero di divisioni

(1) H. W. Schmidt, *Einige Versuche mit β-Strahlen von* RaE. Phys. Zs. 1 giugno 1907.

per minuto primo. Come ho detto, per avere la caduta di potenziale in volta basta moltiplicare il numero delle divisioni per 0,66.

Un pezzo di bismuto tenuto sospeso per due giorni in una soluzione di cotunnite, venne pure esaminato durante il decremento della sua attività β, ed i risultati sono dati dalla tabella III. Un altro pezzo di Bi, trattato nello stesso modo, diede come valore del tempo di trasformazione di metà della sostanza circa giorni 4,6.

TABELLA III.

t giorni	I $\frac{\text{div.}}{\text{min.}}$	
0	0,636	Si trarforma metá della sostanza attiva in giorni 4,9.
0,94	0,547	
2,05	0,472	
5,01	0,32	
5,92	0,275	
7,05	0,24	

Allo scopo di ricavare un valore approssimativo della costante caratteristica di trasformazione dai dati delle tabelle I e II aspettai tanto tempo (circa due mesi e mezzo), perchè potessi ritenere praticamente costante l'attività β, e trovai per il $PbSO_4$ il valore 2,42, per il $PbCl_2$ 2,48. Calcolai allora il valore della costante di trasformazione λ mediante la formola (1):

$$e^{\lambda t} = \frac{I_0 - i_0}{I_0 - I} \qquad (a)$$

dove i_0 ed I_0 denotano rispettivamente il valore dell'attività β all'inizio delle determinazioni e quello raggiunto dopo il tempo indicato di circa due mesi e mezzo. Sostituendo ad I ed a t i valori corrispondenti contenuti nelle tabelle I e II, ottenni altrettanti valori di λ, dei quali presi la media.

Mi risultò in tal modo per il $PbSO_4$ $\lambda = 0{,}124$ (giorni)$^{-1}$ e per il $PbCl_2$ $\lambda = 0{,}1215$ (giorni)$^{-1}$. A tali valori di λ corrispondono i tempi caratteristici di giorni 5,6 e 5,7 rispettivamente.

(1) Considerando infatti l'attività β della sostanza in esame in un tempo qualunque come data dalla somma di quella dovuta alla sostanza attiva che esisteva inizialmente e non ancora scomparsa (trasformata), e di quella dovuta alla nuova sostanza che si va man mano formando, si può porre

$$I = i_0 e^{-\lambda t} + I_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

da cui si ricava

$$I_0 - I = (I_0 - i_0) e^{-\lambda t}$$

Questi valori della costante di trasformazione della sostanza di attività β, mostrano indubbiamente che essa non è altro che il RaE; si ritiene infatti che questo si trasforma per metà in 6 giorni circa.

Ma il fatto che l'attività β dei pezzi di bismuto, attivati per immersione in una soluzione di cotunnite, si riduce a metà in un tempo inferiore a quello che caratterizza la riattivazione dei preparati impoveriti di questa attività, non può lasciarsi passare inosservato.

Giova ricordare che già il Rutherford [1] trovò che mentre l'aumentare dell'attività β pel formarsi del radio E dal radio D avveniva secondo un tempo caratteristico di 6 giorni, invece il decrescere di essa dopo l'arroventamento ne mostrava uno di soli giorni 4,5. Il Rutherford (Phil. Mag., loc. cit., pag. 294) attribuì la differenza ad un'influenza dell'arroventamento sulla rapidità di trasformazione del RaE, ma nel caso presente non può valere una tale ragione. Invece il fatto può trovare una completa spiegazione ammettendo coi sigg. Meyer e Schweidler [2] che il radio E si componga propriamente di due sostanze, che questi Autori denotano con RaE_1 e RaE_2, le quali si seguono nella serie delle trasformazioni radioattive. Il RaD cioè si trasformerebbe nel RaE_1 e questo nel RaE_2; tanto il RaD quanto il RaE_1 non emetterebbero raggi osservabili, ed il solo RaE_2 sarebbe dotato dell'attività β.

I citati Autori hanno ricorso a questa ipotesi per spiegare certe anomalie da loro riscontrate nella disattivazione del RaE separato per elettrolisi: le curve relative, in coordinate logaritmiche, di taluni dei numerosi preparati di RaE erano perfettamente rettilinee; quelle di altri preparati constavano di due porzioni rettilinee, di cui la seconda accusava una costante di tempo maggiore. In base alle curve che presentano in modo più marcato questa anomalia si deduce che il RaE_1 si trasformerebbe per metà in un tempo compreso fra giorni 6 e 6,5 mentre il RaE_2 si trasformerebbe per metà in giorni 4,8.

Questa ipotesi basta a spiegare il fatto su accennato, cioè come il valore del tempo che caratterizza la legge di riattivazione sia maggiore di quello relativo alla disattivazione. Intanto, se così stanno le cose, il valore di λ ricavato per mezzo della (a) non ha più il significato primitivo di *costante* caratteristica di trasformazione, ma può considerarsi semplicemente come il valore della costante di trasformazione d'una sostanza ipotetica, la cui legge di riattivazione si approssimerebbe a quella reale, entro certi limiti di tempo.

In generale poi la legge di riattivazione sarebbe data da una relazione della forma

$$I = I_0 A + iB + i_0 C \qquad (b)$$

[1] E. Rutherford, *Slow transformation products of Radium.* Phil. Mag. VI S., vol. 10 (1905) pag. 290. V. anche *Radio-activity,* II Ediz., pag. 401.

[2] St. Meyer u. E. v. Schweidler, *Ueber die aktiven Bestandteile des Radiobleis.* Sitz. Ak. Wiss. in Wien. maggio 1906.

dove per brevità si è posto

$$1 - \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} = A \quad , \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) = B \quad , \quad e^{-\lambda_2 t} = C;$$

essendo λ_1 e λ_2 le costanti di trasformazione del RaE_1 e del RaE_2 rispettivamente.

Esistendo infatti, in generale, all'inizio delle osservazioni tanto il RaE_1 che il RaE_2 oltre al RaD che costituisce la sorgente primaria, si può considerare l'attività β della sostanza, dopo un tempo qualunque t, come data dalla somma di tre termini, di cui l'uno misura l'attività del RaE_2 proveniente dal nuovo RaE_1 somministrato dalla sorgenta primaria, e che è della forma di $I_0 A$ (1); un altro termine si riferisce al RaE_2 proveniente dal RaE_1 che inizialmente accompagnava il RaD ed è proporzionale a B (Rutherford, loc. cit., pag. 332); infine il terzo misura l'attività del RaE_2 che esisteva inizialmente e che ancora non si è trasformato, attività che tende a scomparire secondo la solita legge esponenziale.

Quindi la legge di riattivazione varia a seconda dei valori di I_0, i e i_0, o meglio secondo i valori dei rapporti $\frac{i}{I_0}$ ed $\frac{i_0}{I_0}$ poichè essa riguarda il modo con cui varia col tempo il rapporto $\frac{I}{I_0}$; però volendo persuadersi della *possibilità* che detta legge venga approssimativamente caratterizzata da una costante di tempo maggiore di quella propria del radio E_2, basta supporre inizialmente assente tanto il radio E_1 quanto il radio E_2.

In tal caso si può ottenere facilmente la rappresentazione grafica della legge di riattivazione, non dovendosi tener conto che del primo termine del secondo membro della (*b*). Prendendo in particolare per λ_1 e λ_2 i valori corrispondenti ai tempi caratteristici di giorni 6,5 e 4,8 rispettivamente, si ottiene una curva in cui la differenza fra l'ascissa massima e quella d'un punto corrente, cioè la differenza $I_0 - I$ (2), diventa metà prima in un tempo che supera i 10 giorni, poi in un tempo via via minore, ma sempre maggiore di quello che caratterizza la disattivazione del RaE_2. Questa legge di riattivazione si modifica, è vero, se si tien conto anche degli altri due ter-

(1) Infatti è lecito supporre che il RaE_1 venga somministrato in quantità costante dal RaD, data la lentezza con cui questo si trasforma, ed allora si cade nel caso IV considerato dal Rutherford in *Radio-activity*, II ed., pag. 337.

(2) In ogni curva rappresentativa della semplice legge di riattivazione espressa dalla formola $I = I_0 (1 - e^{-\lambda t})$ la differenza $I_0 - I$ fra l'ascissa massima e quella d'un punto corrente diminuisce socondo la solita legge esponenziale, infatti è $I_0 - I = I_0 e^{-\lambda t}$; dunque il tempo caratteristico di trasformazione è dato dal tempo necessario perchè questa differenza si riduca a metà del suo valore.

mini della (b), e sostanzialmente la modifica il secondo termine, il quale influisce nel senso di diminuire il valore del tempo che caratterizza la legge di riattivazione; rimane tuttavia dimostrata almeno la possibilità di avere per la riattivazione valori del tempo caratteristico maggiori di quello proprio della disattivazione.

Dal punto di vista teorico sarebbe facile verificare se l'ipotesi di Meyer e Schweidler s' accorda anche quantitativamente coi risultati sperimentali, ma io credo che sarebbe illusoria una verifica di tal genere fatta sui pochi dati sperimentali ottenuti finora; perciò mi accontento di accennare che, assumendo come valori di λ_1 e λ_2 quelli ultimamente indicati, ricavai dalla serie di dati relativi al $PbSO_4$ e contenuti nella tabella I, i valori più probabili di I_0 ed i e cioè $I_0 = 2{,}426$; $i = 2{,}917$.

Calcolando poi in base a questi valori la curva di riattivazione del RaE_2, ottenni una curva che si accorda benissimo coi dati sperimentali; faccio notare anche che il valore di I_0 così calcolato è vicinissimo al valore raggiunto dalla attività β del $PbSO_4$ dopo due mesi e mezzo.

Quantunque da ciò che precede si possano fare deduzioni sicure circa la natura delle sostanze che attivano la cotunnite, pure accennerò anche alla verifica fatta relativamente all'esistenza del polonio o radio F.

Avendo usato lo schermo di alluminio per la separazione degli effetti delle due attività, mi era necessario conoscere l'assorbimento che esso esercitava sui raggi β. Sopprimendo l'effetto dei raggi α mediante una sottile lamina di mica e sperimentando sia sulla cotunnite, che sui preparati che si stavano riattivando, ottenni come valor medio del rapporto, secondo cui diminuiva l'effetto ionizzante dei raggi β per l'interposizione dello schermo di alluminio, 0,59.

Sottraendo dall'effetto totale quello dovuto all'attività β, ottenni i valori dell'attività α. Rappresentando graficamente nel modo solito i valori crescenti dell'attività α del $PbSO_4$ disattivato nel modo già indicato, ottenni dei punti che si trovavano approssimativamente sopra una curva avente la concavità rivolta verso l'asse delle ordinate, come deve essere. Calcolando la curva relativa alla riattivazione di detto $PbSO_4$, ottenni un accordo sufficiente a dimostrare l'esistenza di una sostanza attiva in raggi α, che si forma per la disintegrazione di una di attività β e che presenta una tale costante di trasformazione da dover esser identificata col radio F.

Infine, l'esistenza del radio F è messa fuori dubbio dal fatto che sul Bi immerso in una soluzione di cotunnite si deposita una sostanza dotata unicamente di attività α, che diminuisce con lentezza e propriamente secondo una legge esponenziale per la quale si ridurrebbe alla metà in circa 140 giorni.

Concludendo:

1) La cotunnite vesuviana non contiene, almeno in modo apprezzabile, il radio, data l'assenza dell'emanazione e della sua attività indotta a rapida evoluzione.

2) Le sostanze che attivano la cotunnite sono quelle che costituiscono la così detta attività indotta del radio a lenta evoluzione (radio-piombo), cioè il RaD, RaE e RaF. Questo risulta tanto dalla legge di riattivazione, quanto da quella di decremento dell'attività β dovuta al RaE, ed è confermato dalla presenza del polonio separabile coi metodi noti.

3) La differenza fra la legge secondo cui aumenta l'attività β d'un preparato disattivato e quella secondo cui tende a scomparire detta attività, quando si separa la sostanza che ne è dotata dal RaD, può trovare una plausibile spiegazione ammettendo che il RaE non sia unico, ma consti di due sostanze succedentisi nella serie delle trasformazioni, di cui solo la seconda sia dotata di attività β.

4) Altre sostanze radioattive pare che non accompagnino la cotunnite, data l'assenza dell'uranio, come si può accertare con metodi chimici (F. Zambonini, loc. cit., pag. 978) e data la mancanza di emanazione e della corrispondente attività indotta. Inoltre le attività α e β si distinguono così nettamente tanto nei processi di riattivazione, quanto in quelli di disattivazione, che vanno attribuite unicamente a due sostanze, come il RaE ed il RaF, che emettono l'una solo i raggi β e l'altra solo i raggi α, e che si succedono immediatamente nella serie delle trasformazioni radioattive.

Osserverò da ultimo che il trovarsi l'attività indotta del radio a lenta trasformazione, per la massima parte, nei minerali di piombo fra tutti i prodotti vulcanici, può trovare una ragione nel fatto che molte proprietà chimiche del RaD sono affatto simili a quelle del Pb, come ho potuto farmi certo trattando la cotunnite in diversi modi: ho sempre trovato infatti che il radio D accompagna quasi esclusivamente il Pb sia allo stato metallico (per es. precipitandolo col magnesio) sia allo stato di combinazione; aggiungasi che il RaD volatilizza ad una temperatura più vicina al punto di ebollizione del Pb, del suo solfuro e meglio ancora del cloruro, che non a quello degli altri prodotti vulcanici, e quindi volatilizza e si condensa quasi contemporaneamente coi detti composti del piombo.

Chimica. — *Su alcuni derivati azoici del guaiacolo* [1]. Nota di Amedeo Colombano e Battista Leonardi, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Per quanto da lunghi anni sia noto in terapia e diffuso in commercio il guaiacolo, ed allo scopo di variarne le sue proprietà chimiche e fisiologiche si sia da esso preparato un gran numero di derivati, tuttavia poco o nulla erano stati studiati i prodotti che questo fenolo può dare per copulazione col diazonio sale.

Interessandoci, per altre ricerche che ci eravamo proposti, di avere un certo numero di derivati azoici di questo fenolo, ne abbiamo preparati diversi, ma poichè per la partenza di uno di noi devesi interrompere il lavoro in comune, così pubblichiamo nella presente Nota i prodotti finora ottenuti, riservandosi, l'altro che resta, di estendere queste ricerche.

Della numerosa serie di prodotti che per copulazione del guaiacolo col diazonio sale, ottenuto da amine diverse, si poteva prevedere, non era noto finora che il benzolazoguaiacolo ottenuto la prima volta da Jacobson, Jaenicke e Meyer [2] con un processo alquanto lungo e complicato, ed ultimamente da Mameli e Pinna che se ne servirono per la preparazione del p. iodoguaiacolo da loro recentemente descritto [3].

Noi abbiamo cercato di estendere lo studio di questi azoderivati preparandone altri sei, di molti dei quali abbiamo ottenuti i derivati metilici, etilici ed acetilici e di qualcuno di questi ultimi anche il prodotto di riduzione, come l'acetilaminoguaiacolo, per altra via recentemente ottenuto da Fichter e Schwal [4].

La preparazione di questi azoguaiacoli veniva condotta quasi sempre nello stesso modo: la soluzione alquanto acida di una molecola del diazonio sale, tenuta alla temperatura di circa 0° veniva aggiunta, versando a poco a poco e sempre agitando la massa, con robusta bacchetta di vetro, alla soluzione fortemente alcalina e fredda di una molecola di guaiacolato sodico in acqua.

In questo modo appena le prime goccie della soluzione acida del diazonio sale cadevano nella soluzione alcalina del fenolo, si formava un pre-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico farmaceutico della R. Università di Cagliari diretto dal prof. L. Francesconi.

(2) Berichte, XXIX, 2685.

(3) Arch. di farm. sperim. e scienze affini, vol. VI, fasc. IV,

(4) Berichte, XXXIX, 3339.

cipitato colorato, che diventava presto abbondante, talvolta grumoso, quasi sempre nettamente cristallino.

Raccolto questo precipitato, veniva filtrato alla pompa, asciugato per bene e quindi cristallizzato da alcool ed acqua: si otteneva così già dalla prima cristallizzazione quasi puro, e purissimo dopo altre due o tre cristallizzazioni.

Il rendimento, così operando, è quasi sempre teorico per l'azocorpo cercato; e solo per il benzolazoguaiacolo si ottiene in piccola quantità anche il disazo.

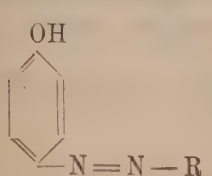
Gli eteri alcoolici di questi azoguaiacoli, di cui però abbiamo appena incominciato lo studio, vennero preparati, gli etilici per mezzo della solita reazione dei ioduri alcoolici sul sale sodico, ed i metilici più frequentemente per mezzo del solfato dimetilico che, come uno di noi [1] ha recentemente dimostrato, si presta benissimo alla eterificazione di questi ossiazocomposti per la grande velocità di reazione e per il rendimento quasi sempre teorico che con esso si ottiene.

Gli acetilderivati d'altra parte venivano preparati per azione dell'anidride acetica, a caldo, in presenza di acetato sodico fuso sull'azoguaiacolo: si ottengono facilmente e con buon rendimento, e sono sufficienti una o due cristallizzazioni dall'alcool o dalla ligroina per averli puri.

La mancanza di tempo ci ha invece impedito di potere, come era nostro precipuo intendimento, preparare per riduzione di questi eteri ed acetilderivati, gli aminocorrispondenti e per successiva copulazione cogli acidi mono e bibasici della serie grassa di arrivare a prodotti che la teoria lasciava prevedere facili ad ottenersi e dotati di proprietà fisiologiche, avendo essi un'analogia di costituzione con altri prodotti già vantaggiosamente introdotti nella pratica terapeutica.

Diremo soltanto che per riduzione dell'acetilderivato del *β*. naftilazoguaiacolo per mezzo della fenilidrazina noi eravamo riusciti ad ottenere un prodotto che corrisponde nel punto di fusione a quello recentemente dato da Fichter e Schwal [2] per l'acetilaminoguaiacolo da loro recentemente ottenuto per altra via, per acetilazione cioè del 4. aminoguaiacolo.

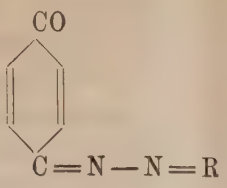
Queste ricerche tuttavia, lasciando prevedere risultati abbastanza interessanti, verranno riprese e completate con lo scopo anche di apportare qualche contributo nella discussione che già da tanti anni si agita fra i chimici, circa la costituzione di questi p. azofenoli che, come è noto, insieme agli o. ossiazo ed ortoaminoazo, alcuni vorrebbero considerare come ossiazo dalla formula:



(1) V. Nota precedente.

(2) Loc. cit.

ltri invece come idrazoni dei parachinoni:



Accenneremo solo che finora abbiamo osservato che questi azoderivati del guaiacolo si comportano come dei veri azofenoli. Essi infatti:

1°). Sono tutti facilmente solubili a freddo negli idrati alcalini e neppure dopo lungo tempo si ha idrolisi del sale formatosi.

2°). Trattati tanto con ioduri alcoolici che con solfato dimetilico, dànno, tutti, facilmente, gli eteri ossidi corrispondenti che sono stabili, al contrario di molti degli isomeri *orto*.

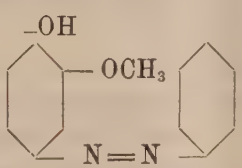
3°). Con anidride acetica ed acetato sodico, dànno tutti in quantità teorica e facilmente purificabili, i corrispondenti acetilderivati.

4°). Aggiungeremo a queste per quanto non senza riserva, non avendo sufficientemente estese al riguardo le esperienze, che gli acetilderivati di questi azoguaiacoli per riduzione con fenilidrazina dànno l'acetilp.aminocorrispondente il che potrebbe dimostrare la funzione azofenolica di questi corpi.

Parte sperimentale.

I. *Benzolazoguaiacolo.*

Il benzolazoguaiacolo



era stato preparato, come più sopra abbiamo accennato, da Jacobson, Jaenicke e Meyer (1) ed ultimamente da Mameli e Pinna (2) mediante la reazione del diazonio sale sui fenoli.

Interessandoci averne una certa quantità per ottenere gli eteri e l'acetile derivato non ancora studiati, l'abbiamo preparato seguendo il metodo dai due ultimi indicato e siamo riusciti ad averlo puro e con un rendimento quasi teorico.

Gr. 93 di anilina (1 mol.) sciolti in 272.5 di acido cloridrico (3 mol.) venivano diazotati a 0°, con 103 gr. di nitrito sodico (1 $^1/_2$ mol.).

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.

La soluzione del cloruro di diazobenzene così ottenuta, veniva versata lentamente ed agitando in una soluzione di 124 gr. di guaiacolo (1 mol.) sciolti in 160 gr. di idrato sodico (4 mol.) mantenuta intorno a 0°.

L'eccesso di alcali impediva la precipitazione dell'ossiazocomposto, che però dopo parecchie ore di riposo veniva precipitato aggiungendo a poco a poco una soluzione di acido cloridrico diluito. Il prodotto che si separava in fiocchi rossi, veniva cristallizzato da miscela idroalcoolica, dalla quale forma bei ciuffi di cristalli aghiformi rossi fusibili a 71°.

In piccola quantità, così operando, si separava pure una frazione p. f. 150° di guaiacoldisazobenzolo.

Acetilderivato. — Si prepara facilmente facendo bollire a ricadere per alcune ore il derivato azoico con un piccolo eccesso sul calcolato, di anidride acetica ed acetato sodico fuso.

Versato quindi in acqua fredda, il prodotto della reazione presto si solidifica in una massa giallo-rossa che cristallizza facilmente dalla ligroina in bei cristalli aghiformi rosso-bruni p. f. 61°.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,4196; N. cc. 36,25; T. 11°; H. 756 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	9,96	10,36

È facilmente solubile in alcool, etere, benzolo, cloroformio: leggermente solubile in acqua, insolubile negli idrati alcalini.

Etere metilico. — Venne preparato nel modo descritto da uno di noi in altra Nota (1) per azione del solfato dimetilico sulla soluzione del benzolazoguaiacolo in potassa caustica.

Basta sciogliere l'azocorpo nella quantità calcolata (1 mol.) di potassa caustica al 10 % (1 mol. più un piccolo ec.) ed alla soluzione così ottenuta, in imbuto a rubinetto od in boccia a tappo smerigliato, aggiungere il solfato dimetilico (1 mol. più un picc. eccesso) ed agitare fortemente. Si nota subito un leggero riscaldamento e quindi un precipitato che mano mano va raccogliendosi al fondo del recipiente in goccie oleose nere.

Raccolto all'indomani questo deposito oleoso e lavato bene con soluzione diluita di KOH, col riposo o con miscuglio frigorifero si ottiene in una massa solida che cristallizzata dall'alcool o meglio dalla ligroina fonde a 53-54°.

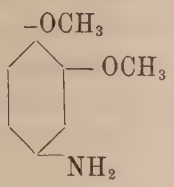
È solubile nei solventi organici più comuni, insolubile negli idrati alcalini.

L'etere metilico del benzolazoguaiacolo, corrispondente al benzolazoveratrol, era stato preparato per azione dei ioduri alcoolici sul guaiacolato

(1) Colombano, loc. cit.

sodico da Jacobson, Jaeniche e f. Meyer (1). Il loro prodotto fonde però a 44,5-45°.

Abbiamo tentato di ottenere il prodotto di riduzione, cioè l'aminoveratrol o veratrilamina



ma con risultato ancora non troppo buono.

Etere etilico. — Venne preparato nel solito modo, per azione cioè dei ioduri alcoolici sul sale sodico dell'azoguaiacolo.

Gr. 4,5 di benzolazo puro disciolti in alcool assoluto vennero versati in una soluzione, anch'essa in alcool assoluto, di etilato sodico contenente gr. 1 circa di sodio. Al miscuglio così preparato si aggiunsero gr. 6 di ioduro di etile e si fece bollire a ricadere per alcune ore.

Dopo questo riscaldamento, distillato l'eccesso di alcool, si versò il residuo in acqua fredda: si formò tosto un precipitato abbondante di color giallo-canarino, che dopo qualche tempo si riunì in ciuffi cristallini.

Raccolto, lavato con soluzione di soda e cristallizzato da alcool ed acqua si ottiene subito in bellissimi, lunghi aghi setacei, disposti anche a ciuffi, fusibili a 86-89°.

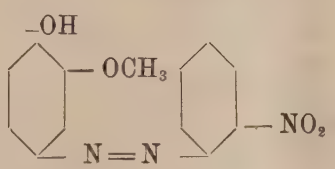
Analisi:

Sostanza: gr. 0,2920; CO_2 gr. 0,7512; H_2O gr. 0,1686:

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{15}H_{16}N_2O_2$
C	70,12	70,31
H	6,40	6,25

Questo etere è completamente insolubile negli idrati alcalini, facilmente solubile nei comuni solventi organici.

II. *o. Nitrobenzolazoguaiacol.*



Per la preparazione dell'o. nitrobenzolazoguaiacolo si disciolsero gr. 13,8 di o. nitroanilina pura in 23,35 cc. di HCl (d. 1,20), si diluì con acqua

(1) B. XXIX, 2686.

ed alla soluzione ottenuta, mantenuta a circa 0°, si aggiunsero gr. 10,3 di nitrito sodico sciolti in circa 100 cc. d'acqua. Il diazoniosale così ottenuto si versò a poco poco nella soluzione di guaiacolato sodico, preparato sciogliendo gr. 12,4 di guaiacol in 80 cc. di idrato sodico al 20 %.

La reazione come sempre avviene prontamente e con rendimento teorico.

Appena le prime goccie del diazoniosale cadono nella soluzione sodica del fenolo, si forma un abbondante precipitato rosso-granato grumoso che raccolto, lavato e cristallizzato da una miscela idroalcoolica dopo due o tre volte è puro.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,1160; N. cc. 15,5; T. 16°; H. 762 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_4$
N	15,62	15,34

Massa color rosso-granato costituita da minuti cristallini aghiformi, leggeri fusibili a 144°.

È facilmente solubile nei solventi organici, alcool, etere, cloroformio ecc. e negli idrati alcalini dà una bella colorazione di color rosso-vinoso.

Etere metilico. — Venne preparato nel modo descritto da uno di noi [1] per mezzo del solfato dimetilico. Si ottiene facilmente e con rendimento teorico in bei cristallini lucenti di color rosso-cupo p. f. 152°.

Analisi:

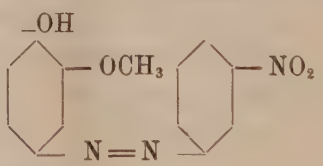
Sostanza: gr. 0,2582; CO_2 gr. 0,5516; H_2O gr. 0,1145.

	Trovato %	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_4$
C	58,24	58,53
H	4,88	4,52

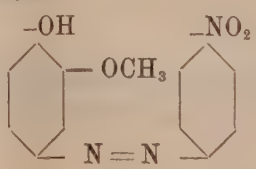
È completamente insolubile in acqua e negli idrati alcalini, e poco solubile negli acidi minerali.

III. *m. e p. Nitrobenzolazoguaiacolo.*

Il m. nitro



ed il p. nitrobenzolazoguaiacolo



(1) Colombano, loc. cit.

vennero preparati usando le stesse quantità molecolari impiegate per la preparazione dell'isomero precedentemente descritto.

Il prodotto della diazotazione del *meta* era di color giallo tendente al rosso che cristallizzò da miscela idroalcoolica in aghi dello stesso colore fondenti a 124°.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,3084; N. cc. 42,2; T. 20°; H. 760 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_4$
N	15,65	15,38

Il prodotto ottenuto dalla copulazione del guaiacolo col cloruro del p. nitrodiazobenzol era bruno-cioccolatte e cristallizzò subito e benissimo da miscela idroalcoolica in cristalli aghiformi splendenti, p. f. 125-135°.

Acetilderivato del m. nitrobenzolazoguaiacol. — Di questi tre azoguaiacoli non fu potuto preparare che un solo acetilderivato: quello del m. nitro, che si ottenne nel modo già descritto per l'acetile del benzolazoguaiacolo.

Cristallizzato dalla ligroina l'acetilderivato dal m. nitrobenzolazoguaiacolo si presenta in bei cristalli, p. f. 95-97°.

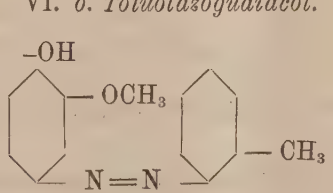
Analisi:

Sostanza: gr. 0,2244; N. cc. 25,7; T. 15°; H. 762 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{15}H_{13}N_3O_5$
N	13,45	13,33

È facilmente solubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo, insolubile negli idrati alcalini.

VI. *o. Totuolazoguaiacol.*



Gr. 10,7 di ortotoluidina pura sciolta in 23 cc. di HCl (d. 1,20) vennero diazotati con gr. 10,3 di nitrito sodico sciolti in circa 100 cc. di acqua.

La soluzione fredda del diazonio sale così ottenuta venne quindi versata a poco a poco ed agitando il miscuglio su una soluzione parimenti fredda di guaiacolato sodico, ottenuta sciogliendo gr. 12,4 di guaiacol in 160 cc. di NaOH al 10 %.

L'eccessiva alcalinità della soluzione impediva la precipitazione dell'ossiazo libero che si otteneva facilmente aggiungendo a poco a poco una soluzione di acido cloridrico diluito.

Cristallizzato da alcool ed acqua dopo due o tre volte, si ha in cristalli aghiformi di color rosso-bruno che fondono a 85°.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,1724; N. cc. 17,4; T. 11°; H. 756,4 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11,97	11,57

Acetilderivato. — Si prepara facendo bollire a ricadere a bagno di lega gr. 7,26 dell'azoguaiacolo con un eccesso di anidride acetica ed acetato sodico fuso. Il prodotto ottenuto si versa in acqua nella quale in parte si discioglie colorandola in rosso-aranciato.

Raccolta su filtro la massa solida formatasi e lavata con idrato sodico ed acqua si cristallizzò alcune volte dalla ligroina.

Analisi:

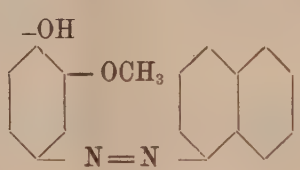
Sostanza: gr. 0,3282; N. 29; T. 12°; H. 746 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_2O_3$
N	10,29	9,86

Cristallizza dalla ligroina in grossi romboedri rosso-ranciati p. f. 87°.

È solubile in alcool, etere, benzolo, cloroformio ecc., alquanto solubile in acqua, insolubile negli idrati alcalini.

V. *α. Naftilazoguaiacolo.*



Venne preparato come i precedenti azoguaiacoli dal diazonio sale della α. naftilamina.

Il prodotto giallo-bruno formatosi nella copulazione si ha in aghi brunonerastri che fondono a 125°.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,4196; N. cc. 35,2; T. 13°; H. 750 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
N	9,78	10,07

Acetilderivato. — Gr. 8,34 di α. naftilazo puro si trattarono con gr. 3 di anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso.

Si riscaldò su bagno di lega a ricadere per alcune ore, quindi si versò il prodotto ottenuto in acqua fredda che non venne colorata essendovi inso-

lubile. Si formò un olio denso che agitato con bacchetta di vetro si rapprese in una massa facilmente polverizzabile.

Cristallizzato dalla ligroina si ha puro.

Analisi:

Sostanza: gr. 0.2382; N. cc. 19; T. 19°; H. 756 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{19}H_{16}N_2O_3$
N	9,16	8,75

Cristalli aghiformi di color rosso-ranciato-oscuro, p. f. 105-110°. Solubile in alcool, etere, benzolo, cloroformio; insolubile in acqua e negli idrati alcalini.

VI. *β. Naftilazoguaiacolo.*

Venne preparato come l'isomero precedente.

Il prodotto formatosi ha lo stesso colore dell'*α.* naftilazo.

Dalla solita miscela idroalcoolica a parti quasi uguali precipita in parte resinosa e nera, perciò si cristallizza dall'acqua con piccolissima quantità di alcool.

In questo modo si ha subito in bei fiocchi di color giallo-pallido, dopo alcune cristallizzazioni fus. a 92-94°.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,2370; N. 20,5; T. 16°; H. 760 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
N	10,08	10,07

Etere metilico. — Venne preparato col processo descritto da uno di noi [1] per mezzo del solfato dimetilico.

Gr. 11,0 di *β.* naftilazoguaiacolo puro vennero sciolti in 20 cc. di KOH al 10 % ed alla soluzione limpida, contenuta in un imbuto a rubinetto, vennero aggiunti gr. 6 di solfato dimetilico.

Appena una goccia del solfato cade nella soluzione si nota una colorazione azzurro-violacea che subito sparisce, mentre la soluzione si riscalda sensibilmente.

Il miscuglio agitato fortemente dà presto un abbondante precipitato che raccolto, lavato con soluzione diluita di KOH e cristallizzato dall'alcool fonde a 103-105° e presenta tutti i caratteri già descritti da uno di noi [2].

Di questo etere abbiamo fatto la riduzione per mezzo della fenilidrazina, ma per la scarsa quantità del prodotto ottenuto non abbiamo finora potuto analizzarlo e farne lo studio.

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

Acetilaminoguaiacolo.

L'acetilaminoguaiacolo è stato descritto nei suoi caratteri in una Nota pubblicata da Fichter e Schwal (1) ed era stato ottenuto per acetilazione del 4. aminoguaiacolo.

Noi l'abbiamo invece ottenuto per riduzione dell'acetilderivato di un azoguaiacolo (l'ortotoluolazo) per mezzo della fenilidrazina che, come è noto, è stata recentemente adoperata, come riducente anidro, da Oddo e Puxeddu (2) per ottenere gli aminofenoli dagli ossiazocomposti.

Il prodotto da noi ottenuto in questo modo facilmente ed in quantità quasi teorica corrisponde nel punto di fusione e nei suoi caratteri chimici al prodotto di Fichter e Schwal: cristallizzato infatti dalla benzina due o tre volte si ha in scagliette lucenti che difficilmente imbruniscono all'aria, p. f. 118-122°.

Si scioglie negli idrati alcalini senza però dare la colorazione caratteristica rosso-granato degli azoguaiacoli ed è solubile negli acidi, al contrario di quanto avviene per questi azocomposti.

Ora se, come alcuni vorrebbero, la costituzione di questi p. ossiazo, fosse analoga a quella degli *orto* ed il gruppo acetile non fosse stabilmente legato all'ossidrile fenico ma al gruppo azoico, avrebbe dovuto formarsi per riduzione l'aminoguaiacolo il quale come è noto però fonde a 177-178°.

Chimica — *Ulteriori ricerche sopra alcuni sali complessi dell'iridio. — Iridoossalati.* Nota di C. Gialdini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Sale di argento. $Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$.

Il sale di argento può ottenersi sia per doppia decomposizione del sale di potassio col nitrato d'argento, sia dalla soluzione primitiva, contenente l'acido iridoossalico col nitrato o con l'acetato di argento. Molto meglio però è adoperare l'acetato che non il nitrato, poichè l'acido nitrico posto in libertà dalla reazione (ed anche in parte il nitrato potassico) agiscono energicamente sulla soluzione del sale ed in breve la decompongono, specie colla concentrazione e col riscaldamento.

Per ottenere il sale di argento adoperai una soluzione di iridoossalato potassico ben raffreddata e vi aggiunsi una soluzione di acetato di argento in leggero difetto. Ottenni immediatamente un precipitato giallo arancio denso e fioccoso che si depose al fondo del vaso.

(1) Berichte, loc. cit.

(2) Gazz. Chim., 1905, II, 598.

Il liquido sovrastante resta però sempre colorato in giallo più o meno carico, e ciò a causa della solubilità del sale d'argento nell'acqua. Questa circostanza permette di avere per cristallizzazione il sale puro di argento. Ottenuto perciò il precipitato, questo venne filtrato alla pompa e lavato un paio di volte con acqua freddissima, indi sciolto nella minor quantità possibile di acqua calda. Occorre filtrare la soluzione, giacchè può contenere ossalato di argento insolubile, se il sale fu preparato dalla soluzione primitiva.

Il filtrato, limpidissimo, è di un colore giallo d'oro; evaporato dolcemente a b. m. e poi raffreddato, lascia cristallizzare una magnifica sostanza in aghi gialli setacei splendenti, che asciugati su carta bibula si fanno ricristallizzare dall'acqua. Da una soluzione di questo sale, satura a freddo e posta in essiccatore su acido solforico, ottenni, dopo alcuni giorni, bei campioni di cristalli che misuravano più di due centimetri di lunghezza. Il sale di argento ha tre molecole di acqua di cristallizzazione e dalle analisi più sotto riportate si deduce la formula

$$Ir(C^2O^4)^3 Ag^3 . 3H^2O .$$

La sua soluzione scaldata per molto tempo si decompone parzialmente; come pure si decompone per l'azione della luce, degli acidi minerali anche diluiti ed infine per quella delle basi.

Il sale secco, riscaldato su lamina di platino assume poco a poco una bella colorazione rossa, sempre più intensa, finchè verso i 145-150° improvvisamente esplode con estrema violenza. Importantissimo sarebbe lo studio della sua potenza esplosiva, la quale ha reso difficile ed assai pericolosa la sua analisi. Infatti, avendo pesato una certa quantità di questo sale, circa tre decimi di grammo, e postala in crogiolo di porcellana con coperchio di platino forato per sottoporla all'azione del calore in corrente d'idrogeno, giunto il riscaldamento ad un certo punto, avvenne, improvvisa, una esplosione che ridusse il crogiolo in polvere ed il coperchio di platino fu lanciato a grande distanza riducendolo una palla come battuta al martello. Riscaldato però il sale lentamente in stufa ad aria si può arrivare fino a 130° senza che avvenga esplosione alcuna. A 110° perde tutta la sua acqua di cristallizzazione, nè varia più di peso per aumento di calore o di tempo.

Posto allora il sale di argento in crogiolo di porcellana tarato lo tenni nella stufa ad aria fino a peso costante, determinando in tal guisa l'acqua di cristallizzazione; dopo raffreddato aggiungevo poche gocce di acido nitrico diluito facendo evaporare il liquido a b. m. Ripetuta questa operazione per tre volte, calcinai il residuo, prima a bagno d'aria, indi a fiamma diretta in corr. d'idrogeno. Ebbi in tal guisa il peso dell'iridio più quello dell'argento. Trattavo allora nel crogiolo stesso di porcellana il residuo con acido nitrico diluito e dopo liscivazione con acqua pesavo nuovamente l'iridio solo.

Dal filtrato precipitavo l'argento con cloruro di sodio e pesavo il cloruro di argento in un crogiuolo di Gooch tarato.

Restava da determinare il residuo ossalico, direttamente colla combustione, ma ciò non mi fu possibile pel pericolo di una quasi certa esplosione. Ecco i risultati analitici del sale d'argento:

I. 0,5317 gr. di sostanza trattati con acido nitrico, calcinati in crogiolo tarato, indi asportato l'argento con acido nitrico diluito, hanno dato un residuo di iridio di gr. 0,1231.

II. 0,5707 gr. di sostanza hanno perduto a 120° gr. 0,0364 di acqua; il residuo trattato come sopra ha dato gr. 0,1322 di iridio e gr. 0,2900 di cloruro d'argento, equivalenti a gr. 0,2183 di argento.

III. 0,8975 grammi di sostanza trattati come sopra hanno perduto gr. 0,0605 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,2062 di iridio, gr. 0,5788 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,4357 di argento.

IV. 0,9175 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0632 di acqua ed hanno dato gr. 0,4752 di cloruro di argento equivalenti a gr. 0,3577 di argento.

V. 0,8205 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0550 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,1889 di iridio, gr. 0,4225 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,3180 di argento.

VI. 0,5370 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1252 di argento.

VII. 0,5275 gr. di sostanza sciolti in acqua e trattati con acido cloridrico, hanno fornito gr. 0,2724 di cloruro d'argento; equivalenti a gr. 0,2050 di argento. Il filtrato, evaporato in crogiolo di porcellana, calcinato in corr. di idrogeno ha dato un residuo di gr. 0,1254 di iridio. Riferendo i risultati a 100 parti di sostanza avremo:

	Calcolato		Trovato						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
Ir	193,00	23,12	23,15	23,16	22,98	—	23,02	23,31	23,77
$3(C^2O^4)$	264,00	31,62	—	—	—	—	—	—	—
3 Ag	223,80	38,79	—	38,25	38,56	38,98	38,76	—	38,87
$3H^2O$	54,04	6,47	—	6,37	6,74	6,88	6,70	—	—
$Ir(C^2O^4)^3Ag^3.3H^2O$	834,84	100,00							

Il sale di argento $Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$, dato lo stato di grande purezza a cui può ottenersi si prestava molto bene per qualche determinazione di indole fisico-chimica, diretta a stabilire il grado di complessità che questo sale presenta a forti diluizioni acquose.

Era infatti assai interessante lo sperimentare se ad una concentrazione acquosa molto piccola esso subisca soltanto la dissociazione elettrolitica, ovvero vada incontro a dissociazioni d'indole secondaria derivanti dalla de-

molizione del suo complesso. Ciò, come è noto, può dimostrarsi anche con mezzi puramente chimici, con la facoltà cioè, che presenta questo sale di dare o no dei doppi scambi in soluzione acquosa; ma in modo più sicuro risulta da determinazioni fisico-chimiche, le quali ultime possono essere di svariata natura.

Ho eseguito in proposito alcune determinazioni crioscopiche in acqua, spingendomi fino a fortissime diluizioni (0,16 gr. di sostanza per 100 grammi, vale a dire adoperando una soluzione più diluita di un $\frac{N}{150}$).

I risultati ottenuti da tali determinazioni sono riassunti nel seguente specchio:

DETERMINAZIONI CRIOSCOPICHE IN ACQUA SUL SALE D'ARGENTO.

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Grammi di sostanza per 100 gr. di solvente	Abbassamento osservato	Peso molecolare
19,34	0,0414	0,1605	0,02	202,8
—	0,1104	0,4260	0,05	216,4
—	0,1772	0,9121	0,08	216,6

$$\text{Teoria} = \frac{780,8}{4} = 195,2 \qquad \text{Media} = 211,9 .$$

Da tali determinazioni risulta un peso molecolare medio di 211,9, valore che corrisponde a circa la quarta parte del peso molecolare, quale si calcola per il sale

$$Ir(C^2O^4)^3Ag^3 .$$

Tale risultato dimostra, come è noto, che il sale di argento trovasi in soluzione acquosa scisso in quattro ioni:

$$[Ir(C^2O^4)^3] — Ag — Ag — Ag ,$$

vale a dire nell'anione complesso iridoossalico e nei tre ioni argentici.

Le determinazioni crioscopiche eseguite dimostrano inoltre in linea generale che gli iridoossalati da me ottenuti, non subendo a forti diluizioni una decomposizione idrolitica, sono senza dubbio da ascriversi tra i veri sali complessi, come avevo accennato nella parte generale del presente lavoro.

Sale di piridina. $[Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 . 3H^2O .$

Importanti sono i sali che l'acido iridoossalico fa colle basi organiche. Di questi ne ho potuti ottenere diversi e tutti ben cristallizzati, ma mi limito qui a descrivere il solo sale di piridina, ottenuto anch'esso da quello

di potassio $Ir(C^2O^4)^3K^3 . 4H^2O$ per doppio scambio col cloridrato di piridina. Si può notare a questo punto che la piridina non agisce quando è sotto forma di base libera, ma è necessario, per farla entrare in combinazione, che sia salificata con un acido che le ceda il suo idrogeno, per formare il sale del tipo ammonio C^5H^6N, o piridonio, col quale allora facilmente avviene il doppio scambio

$$[Ir(C^2O^4)^3]K^3 + 3C^5H^6NCl = [Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 + 3KCl.$$

Saturata dunque la piridina con acido cloridrico, l'ho fatta reagire a freddo sulla soluzione acquosa satura di iridoossalato potassico. Il liquido risultante, filtrato e concentrato a debole calore a bagno maria, lascia abbondantemente cristallizzare dapprima il cloruro potassico formatosi nella reazione. La concentrazione deve essere spinta fino ad ottenere un liquido vischioso e densissimo, che viene posto in un essiccatore nel vuoto. Dopo circa un giorno comincia a cristallizzare il sale di piridina. Occorre filtrare alla pompa per liberare il sale dal liquido vischiosissimo che lo accompagna, si lava poi nel filtro stesso con poca acqua fredda.

Così ottenuto il sale di piridina si presenta sotto forma di sottilissime laminette esagonali di color rosso-arancio, splendenti, untuose al tatto e solubilissime nell'acqua.

Cogli acidi diluiti è stabile anche a caldo, ma cogli acidi concentrati presto si decompone. Cogli alcali svolge piridina e si forma il sale complesso corrispondente alla base introdotta, ma scaldando lungamente precipita l'ossido d'iridio che poi si ridiscioglie nell'eccesso di reattivo.

Scaldato su lamina di platino, il sale di piridina, fonde svolgendo densi fumi, poi brucia e lascia un residuo costituito da iridio metallico splendente. Cristallizza con tre molecole di acqua che perde a 115°.

Nell'analisi, fu prima determinata l'acqua di cristallizzazione scaldando una certa quantità del sale nella stufa ad aria fino a peso costante; dopo aggiungevo qualche goccia di acido nitrico e scaldavo gradatamente fino a calcinazione completa, pesavo poi il residuo costituito dall'iridio, come ho detto per gli altri sali.

L'azoto fu determinato come azoto elementare, col metodo Dumas.

Ecco ora i risultati analitici dell'iridoossalato di piridina:

I. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto a 115° gr. 0,0104 di acqua; calcinato il residuo come è stato sopra detto, ha lasciato gr. 0,0358 di iridio.

II. 0,2946 gr. di sostanza trattati come sopra hanno lasciato un residuo di gr. 0,0755 di iridio.

III. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0102 di acqua, lasciando poi un residuo di iridio metallico di gr. 0,0361.

IV. 0,3717 gr. di sostanza hanno fornito cc. 16,5 di azoto equivalenti a gr. 0,020748.

	Calcolato per $[Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 . 3H^2O$	Trovato			
		I	II	III	IV
Ir	25,68	25,44	25,65	25,65	—
3 N	5,60	—	—	—	5,55
$3H^2O$	7,19	7,39	—	7,24	—

Iridoossalato di Bario. $[Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 . 5H^2O$.

Quando si versa in una soluzione concentrata e fredda di iridoossalato potassico una soluzione di cloruro di bario, si forma tosto un denso precipitato che si depone rapidamente ed il liquido sovrastante resta quasi incoloro. La reazione che ha luogo è la seguente:

$$2\,Ir(C^2O^4)^3K^3 + 3\,BaCl^2 = [Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 + 6\,KCl .$$

Questo precipitato è l'iridoossalato di bario. Lavato ed asciugato si presenta sotto forma di una polvere micro-cristallina impalpabile di colore giallo chiaro; è pochissimo solubile nell'acqua calda, cogli acidi concentrati si decompone rapidamente. Non fonde, brucia con piccola esplosione e lascia un residuo spugnoso costituito da iridio e carbonato baritico. L'analisi fu fatta in due diverse maniere. Nella prima si scioglieva il sale di bario a caldo, aiutando la soluzione con acido cloridrico; appena questa era completa, si precipitava il bario con la quantità strettamente necessaria di acido solforico; dopo riscaldamento si filtrava il precipitato per un filtro tarato e si pesava il bario allo stato di solfato; il filtrato veniva evaporato e quindi calcinato in crogiolo di porcellana per poi dosare l'iridio allo stato metallico.

D'altra parte, pesato il sale in crogiolo tarato, veniva riscaldato fino a peso costante in stufa ad aria, per dosare l'acqua di cristallizzazione; il crogiolo veniva in seguito lentamente riscaldato fino a calcinazione completa; poi con acido cloridrico diluito si asportava il bario allo stato di cloruro e si pesava al solito come solfato, nel crogiolo restava il solo iridio.

Ecco ora i risultati analitici del sale baritico.

I. 0,5293 gr. di sostanza scaldati a 125° hanno perduto gr. 0,0336 di acqua.

II. 0,3270 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0890 di iridio; ed hanno fornito gr. 0,1603 di solfato di bario.

III. 0,3377 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0915 di iridio.

IV. 0,6626 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1792 di iridio ed hanno fornito grammi 0,3328 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,2004 di bario.

V. 0,5957 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1617 di iridio; fornendo poi gr. 0,2969 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1747 di bario.

VI. 0,6423 gr. di sostanza hanno perduto a 125° gr. 0,0416 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,3200 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1883 di bario.

Riferendo i dati a 100 parti di sostanza si ha:

Calcolato per $[Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 . 5H^2O$		Trovato					
		I	II	III	IV	V	VI
2 Ir	27,26	—	27,21	27,09	27,04	27,14	—
3 Ba	29,11	—	28,85	—	29,56	29,33	29,32
$5H^2O$	6,36	6,34	—	—	—	—	6,47

Conclusione.

Dalle molteplici esperienze riferite risulta dunque chiaramente che l'iridio nella sua forma trivalente, dà, come altri metalli, nella stessa forma di combinazione, ossalati complessi molto stabili.

Gli iridoossalati da me ottenuti corrispondono al tipo generale $Me'''(C^2O^4)^3R^3$ che è il tipo più comune degli ossalati complessi dei metalli trivalenti. Nell'iridio sembra perciò sinora mancare il tipo inferiore $Me'''(C^2O^4)^2R$ che il Rosenheim (1) ha ad esempio trovato per l'Al''', Fe''', Cr'''.

Resta ora a vedere se è possibile ottenere degli ossalati complessi della forma bivalente; certo la potenza riduttrice dell'acido ossalico non sarà più sufficiente e si dovrà ricorrere all'aiuto di qualche altra sostanza a potere riducente più energico.

Sarebbe anche molto interessante stabilire, se è possibile, l'esistenza di ossalati complessi derivati dall'Ir^{IV}, del tipo cioè $Ir(C^2O^4)^3R^2$. Ma piuttostochè di tipo puro è prevedibile l'esistenza di ossalati misti dell'Ir^{IV}, la cui preparazione è possibile avvenga per addizione di radicali acidi agli ossalati da me preparati e derivati dall'Ir'''.

Attualmente sto tentando l'azione dell'acido nitroso sopra gli iridoossalati $Ir(C^2O^4)^3M^3$; il che può condurre a due risultati, o rimanere nel tipo trivalente dell'iridio, ovvero passare ad ossalonitriti dell'Ir^{IV}. Però il comportamento specialmente del platino, fa prevedere che si riuscirà difficilmente a preparare ossalati puri o misti dell'iridio tetravalente. In ciò, del resto, l'iridio seguirebbe il comportamento di molti altri metalli fra cui, per rimanere nell'8° gruppo il Pt ed il Pd, che non hanno ossalati complessi derivati dalla forma superiore di ossidazione, ma soltanto dalla loro forma bivalente.

(1) Zeitschr. f. Anorg. t. XI, pagg. 225 e 226.

Contemporaneamente alle ricerche che sto compiendo nell'indirizzo sopra esposto, rivolgo specialmente la mia attenzione all'intento di ottenere l'acido libero $Ir(C^2O^4)^3H^3$, come è stato ottenuto quello $Pd(C^2O^4)^2H^2 . 6H^2O$ dal Loiseleur (1). Se riuscirò, come spero, ad isola retale acido tribasico, sarà questo uno dei pochissimi esempi di stabilità offerti da acidi complessi polibasici, e si presterà certamente a molte considerazioni sia dal lato teorico che sperimentale.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa e nelle gelatine* (2). Nota di B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

In una precedente Comunicazione furono esposti i risultati di esperienze eseguite in collaborazione col prof. G. Bruni (3), allo scopo di studiare il modo come diffondono attraverso la gelatina elettroliti di varia natura. In quel nostro lavoro ci fu dato di controllare e di confermare alcune eleganti esperienze eseguite da Buscalioni e Purgotti e rese publiche negli Atti dell'Istituto botanico della R. Università di Pavia.

Esponemmo allora le ragioni che ci portavano ad una diversa interpretazione del fenomeno che riguarda la formazione di setti separati, quando nei tubi di gelatina si incontrano due sali capaci di reagire tra di loro, formando due precipitati insolubili (come è il caso del solfato di argento col cloruro di bario). Quegli sperimentatori, tratti forse in inganno da una fortuita corrispondenza numerica nei valori rappresentanti il cammino percorso dalle soluzioni, credettero di scorgere in questo fenomeno elementi sufficienti per appoggiare la ipotesi della diffusione indipendente degli ioni e ne deducevano una loro legge che avrebbe permesso di calcolare il cammino fatto dai singoli ioni e di stabilire così il punto preciso in cui tali precipitati si dovevano formare; applicavano cioè, in altre parole, agli ioni in soluzione la legge di Bunsen sulla diffusione dei gas, affermando che la loro velocità di diffusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso.

(1) Compt. Rend. t. CXXXI, pag. 262.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

(3) *Sulla diffusione degli elettroliti.* R. Accad. Lincei, XV, 5, 11 (1906). Io ringrazio il prof. Bruni alla cui iniziativa è dovuta questa ricerca e che gentilmente ha messo a mia disposizione una parte del materiale occorrente; ed il direttore della Scuola prof. Koerner della cui ospitalità usufruisco, e che ha seguito sempre con interesse lo svolgersi di questi lavori.

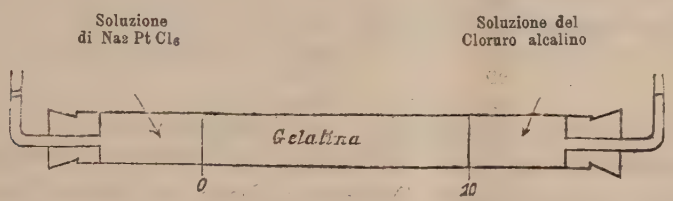
Noi credemmo piuttosto di scorgere la ragione di quei fenomeni in un semplice fenomeno di sovrasaturazione, senza correre il rischio di mettersi in contraddizione con fatti e deduzioni ormai definitivamente acquisiti alla dottrina elettrochimica. Si presentava inoltre come più verosimile che una relazione dovesse esistere tra la velocità di diffusione degli ioni in soluzione e le loro mobilità elettrolitiche, e ci pareva che ciò si sarebbe potuto forse dimostrare, qualora si fossero messi a confronto tra di loro soluzioni aventi ioni di peso diverso, ma dotati di velocità di migrazione pressochè eguali.

Un grande ostacolo si presentava anzitutto nella scelta di tali esperienze, perchè, se è facile trovare serie di elementi che soddisfano alle due condizioni sopra accennate, molto più difficile è trovarne che diano anche, e con uno stesso ione, dei sali insolubili, o che nelle gelatine formino una precipitazione netta; così per es. alcuni degli alogeni (bromo e specialmente iodio), i quali dànno con l'argento dei sali che sono certamente tra i meno solubili, formano nella gelatina dei precipitati diffusi, vere soluzioni colloidali sostenute dalla gelatina e forse anche combinazioni più complesse, così che gli stessi autori sopracitati dovettero rinunciare a servirsene per i calcoli delle loro esperienze.

La nostra scelta cadde allora sul gruppo dei metalli alcalini: NH_4, K, Rb, Cs, il cui peso relativo cresce nello stesso senso delle mobilità elettrolitiche (peso relativo risp. 18 — 39,15 — 85,4 — 133 e mobilità relative: 64,40 — 64,67 — 67,60 — 68,2) e scegliemmo come termine di paragone la reazione dei loro cloruri con il cloroplatinato solubile di sodio. Certo questi elementi non dànno dei sali insolubili nel senso stretto della parola, infatti la solubilità dei loro cloroplatinati, che sono certamente i loro sali meno solubili, sono rispettivamente: 0,724, 0,74, 0,193, 0,021 a 0° in 100 di acqua. Però adoperando soluzioni sufficientemente concentrate, si poterono avere delle precipitazioni nette, che si deponevano costantemente nello stesso punto.

Furono messi a confronto da prima i sali di NH_4 e di K, i quali hanno press'a poco identica solubilità allo stato di cloroplatinati: la esperienza si eseguiva così nel modo più semplice e spiccio. In un tubo cilindrico di vetro, del diametro interno di circa 15 mm. e lungo circa 25 cm., si preparava uno strato di 10 cm. di gelatina all'8 %, in modo che occupasse la posizione centrale ed avesse le estremità nettamente tagliate. Ai due lati della gelatina si ponevano le due soluzioni, di cloruro alcalino e di cloroplatinato sodico, chiudendo le due estremità con un tappo di gomma portante un tubo di vetro ricurvo verso l'alto, a fine di mettere il liquido in comunicazione con l'esterno. La diffusione dei due sali verso l'interno della gelatina dava luogo col loro incontro, alla formazione del precipitato. Le soluzioni saline erano molto concentrate e precisamente quelle del cloruro erano 4-normali, quelle del cloroplatinato solubile $\frac{1}{4}$-normali.

Tanto per il sale di *ammonio*, quanto per quello di *potassio* si osservò la formazione del precipitato cristallino di cloroplatinato, dalla parte del $Na_2 Pt Cl_6$, press'a poco nella stessa posizione e cioè a 2,5 cm. circa contando da sinistra. Il precipitato cristallino è diffuso, ma la sua posizione si può leggere bene. Ora, la legge di B. e P. richiederebbe che i precipitati si formassero in posizioni differenti dato il peso differente dei due ioni NH'_4 e K', e cioè il primo dovrebbe aver percorso più strada nel medesimo tempo; invece se una differenza si rende evidente, essa dimostra che il sale di NH_4 si trova un po' più a destra, verso la soluzione del cloruro, il che vorrebbe significare che l'ione NH'_4 avrebbe fatto il cammino un po' meno rapidamente dell'altro.



Quattro coppie di cilindri hanno dato identici resultati.

Confrontando poi tra di loro i sali dei metalli alcalini che dànno un cloroplatinato meno solubile, e cioè il Rb ed il Cs, l'esperienza riesce ancor più chiara e dimostrativa, e si vedono i rispettivi cloroplatinati formarsi in setto netto e compatto a circa 4 cm. da sinistra, nella *identica* posizione entrambi, già adoperando soluzioni normali; e ciò costantemente per 5 coppie di cilindri, con una nettezza quale non si poteva desiderare migliore.

Ciò dimostra adunque che Rb e Cs, non ostante il loro peso relativo differente, hanno fatto lo stesso percorso nello stesso tempo; sono cioè dotati della stessa velocità di diffusione.

Dunque anche i risultati delle esperienze ora esposte escludono l'applicabilità della legge di Bunsen alla diffusione degli elettroliti in soluzione e non contradicono affatto, anzi paiono confermare la ipotesi che esista una relazione tra le mobilità elettrolitiche di tali sostanze e la loro velocità di diffusione nell'acqua.

Chimica. — *La costituzione dei sali di Roussin* (1). Nota II di Livio Cambi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nell'intento di ampliare sempre più la base sperimentale dell'ipotesi da me emessa (2) sulla costituzione dei sali di Roussin, volli studiare più dettagliatamente, di quello che finora non fu compiuto, l'azione dei cianuri metallici sui nitrosolfuri. Roussin aveva già notato (3) che per azione dei cianuri sui suoi sali si formavano nitroprussiati; ed in base a questa trasformazione, ed a quella reciproca da lui pure osservata nell'azione dei solfuri alcalini sui nitroprussiati, egli costruì un parallelo fra le due serie di sali, ritenendo che in entrambi i tipi il gruppo nitrosilico avesse una funzione analoga.

Nella mia ipotesi, ritenendo che i sali di Roussin siano sali ferrici e che l'aggruppamento NO agisca da monovalente, per ispiegare la formazione di nitroprussiato contenente questo l'NO come molecola di biossido di azoto, cioè in una forma ossidata rispetto a quello dei nitrosolfuri, doveva ammettersi una contemporanea riduzione del ferro con probabile formazione di ferrocianuro. Nell'azione dei cianuri alcalini sui sali di Roussin si formeranno per doppio scambio iponitrito e solfuro alcalino insieme con ferrocianuro e nitroprussiato; il solfuro alcalino agisce però sui nitroprussiati rigenerando nitrosolfuri, deve quindi raggiungersi un equilibrio complesso (4). Io ho fatto agire contemporaneamente cianuro mercurico e cianuro potassico sull'eptanitrosolfuro di potassio; e precisamente per un peso espresso da $K . Fe_4S_3(NO)_7 . H_2O$, il primo in quantità equivalente allo solfo, il secondo nella quantità necessaria per la completa formazione di ferrocianuro. Supponendo che si avesse precipitazione di solfuro mercurico, e per completo doppio scambio iponitrito alcalino, insieme a ferrocianuro e nitroprussiato contemporaneamente.

La reazione però può procedere anche più oltre: l'iponitrito alcalino già a freddo e più velocemente a caldo specie in soluzione diluita si scinde in alcali e protossido di azoto; l'alcali agisce sui nitroprussiati (5) secondo l'equazione

$$K_2 . \overset{III}{Fe}(CN)_5\overset{II}{NO} + 2KOH = K_4 . \overset{II}{Fe}(CN)_5\overset{III}{NO_2} + H_2O$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVI, serie V, 2° sem., pag. 542.

(3) Roussin, Annales, 58 [3]. 1858, pag. 300.

(4) La formazione di nitrosolfuri dai nitroprussiati può con grande probabilità ricondursi allo schema generale della formazione dei nitrosolfuri da me esposto nella Nota precedente.

(5) Hofmann, Zeit anorg. Ch. 11-279.

generando il ferronitritocianuro, questo per azione del cianuro di potassio può liberare nitrito potassico formandosi ferrocianuro. Nell'azione definitiva dei due cianuri sul nitrosolfuro ho ottenuto in realtà solfuro mercurico, nitrito alcalino, ferrocianuro. Versando nella soluzione contenente i due cianuri quella di nitrosolfuro si ha immediata precipitazione di solfuro mercurico, e la soluzione assume il colore del nitroprussiato. Già a freddo si ha svolgimento gassoso la soluzione passa al colore giallo del ferrocianuro, velocemente scaldando. Il ferrocianuro si può ottenere concentrando, per cristalliz. zazione, oppure precipitandolo completamente con alcool. Il nitrito si può caratterizzarlo trasformandolo in sale argentico; precipitando frazionatamente con nitrato di argento le acque madri di cristallizzazione del ferrocianuro, separando prima il ferrocianuro di argento misto ad ossido, infine aggiungendo un eccesso di nitrato di argento a caldo; per raffredda mento si ottengono i cristalli di nitrito di argento.

Entrambi i sali ricristallizzati li analizzai:

Gr. 0,5076 di ferrocianuro fornirono gr. 0,0966 di ossido ferrico.

In cento parti:

	Calcolato	Trovato
Fe	13,21	13,32

Gr. 0,3318 di nitrito hanno prodotto gr. 0,3086 di cloruro di argento.

In cento parti:

	Calcolato	Trovato
Ag	70,30	70,18

La reazione su esposta dal punto di vista generale può riguardarsi come una reversione della sintesi di Pavel degli eptanitrosolfuri: essa conduce infatti ad un solfuro, ad un sale ferroso, ad un nitrito.

I fatti finora noti tutti si accorderebbero con la mia ipotesi sulla costituzione dei sali di Roussin; ma debbo ora notare un fatto che è in disaccordo con essa. Io avevo ammesso che, dall'insieme dei fenomeni osservati della precipitazione con nitrato di argento dei sali di Roussin, risultava come probabile che l'acido iponitroso riducesse i sali ferrici a ferrosi; basandomi anche su alcune esperienze quantitative che mi condussero ai risultati aspettati. Da mie esperienze ora eseguite, mancando nella letteratura qualsiasi accenno sull'azione di iponitriti sui sali ferrici in soluzioni acide, risulta che l'acido iponitroso in condizioni normali non compie la riduzione supposta. Da questa constatazione occorre ammettere che o nel caso dei sali di Roussin intervengono fattori speciali che per ora sfuggono all'analisi, o che in essi l'aggruppamento NO (monovalente) vi sia contenuto in una forma tale capace di produrre la riduzione supposta (1). Bisognerebbe ammettere

(1) Gli aggruppamenti che possono produrre iponitriti sono: — N : O ; O : N . N . O — ; — O . N : N . O — . Il primo per polimerizzazione, il secondo per tautomerizzazione, il terzo di per sè stesso.

altrimenti, non considerando i miei risultati quantitativi, che nei sali di Roussin il ferro vi fosse contenuto allo stato ferroso per lo meno parzialmente, che quindi una parte dei gruppi NO agissero come molecole di addizione di biossido di azoto.

Ma questa supposizione si accorderebbe difficilmente con varie reazioni presentate dai nitrosolfuri. Nell'azione della fenilidrazina (1) sui nitroeptasolfuri si ha precipitazione di ossido ferrico con svolgimento di azoto (?) e formazione dell'etere fenilico $(C_6H_5)_2$. $Fe_2S_2(NO)_4$ della serie tetra. Il separarsi ossido ferrico in presenza di un eccesso di fenilidrazina, in un ambiente riducente induce ad ammettere che il ferro preesista allo stato trivalente nel nitrosolfuro. Come è noto, i sali della serie seconda, che si ottengono per azione degli alcali degli eptasali, già spontaneamente, più rapidamente in presenza di acido carbonico riproducono i sali della prima serie; basterebbe saponificare l'etere fenilico per ottenere di nuovo il sale epta e su questo fare agire ancora la fenilidrazina: il che rende molto verosimile che tutto il ferro sia allo stato ferrico. D'altra parte Bellucci e Cecchetti (2) hanno dimostrato che l'idrazina, l'idrossilamina non agiscono sui sali di Roussin; quelle basi forniscono i sali corrispondenti. Questo fatto unito all'altro che la fenilidrazina stessa non agisce sul tretranitrosolfuro di fenile inducono a supporre che nei nitrosolfuri il gruppo nitrosilico è contenuto in una forma diversa che nei nitroprussiati; sui quali quei reattivi anche a bassa temperatura agiscono energicamente, riducendo.

Da quanto dissi risulta la necessità di uno studio più dettagliato, quantitativo, delle scissioni dei sali di Roussin in ambiente acido; studio che mi propongo di compiere.

Chimica. — *Osservazioni ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.* Nota di M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibrî in sistemi ternarî.* Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Mineralogia. — *Intorno alla tormalina dell'Asinara* (Sardegna). Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Strüver.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(1) Hofmann e Wiede, Zeit. f. anorg. Chm. 11-288.
(2) Gazz. chim. 1907, I, pag. 162.

Bacteriologia agraria. — *Intorno al processo microbiochimico d'ammonizzazione nel terreno agrario.* Nota del dott. R. Perotti, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Millosevich F. *Studi sulle rocce vulcaniche di Sardegna.* I: *Le rocce di Sassari e di Porto Torres.* Pres. dal Socio Strüver.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che hanno inviato ringraziamenti all'Accademia per la loro recente elezione: il Socio nazionale Morera; i Corrispondenti: Lauricella, Marcacci, Peratoner, Vassale; i Soci stranieri: Albrecht, Ehrlich, Lenard, Pawlow, Ramsay, Retzius, Roscoe.

Lo stesso Presidente dà il triste annuncio delle perdite che colpirono l'Accademia, durante le ferie, nelle persone dei Soci seguenti:

Von Zachariae Giorgio, morto il 15 giugno 1907; era Socio straniero per la Geografia matematica e fisica sino dall' 11 settembre 1904. Kleïn Carlo, mancato ai vivi il 23 giugno 1907; apparteneva all'Accademia come Socio straniero per la Cristallografia e Mineralogia, dal 9 agosto 1899. Zeuner Gustavo Antonio, morto il 17 ottobre 1907; era Socio straniero per la Meccanica, dal 20 settembre 1887. Loewy Maurizio, morto il 15 ottobre 1907; era Socio straniero per l'Astronomia sino dall' 11 settembre 1904.

Il Presidente partecipa inoltre che l'Accademia si è associata alle onoranze che oggi tributansi in Firenze al Collega senatore Pasquale Villari il quale dell'Accademia fu già Presidente; ed aggiunge che oggi del pari si onora in Martano, colla inaugurazione di un monumento, la memoria del compianto Socio prof. Salvatore Trinchese. Da ultimo ricorda che

otto lustri sono trascorsi da quando il Socio senatore Ulisse Dini assunse l'effettivo insegnamento universitario ed accenna alla riuscitissima sottoscrizione pubblica fra scolari ed ammiratori, dalla quale risulterà un premio per la matematica detto premio Dini, nessun festeggiamento personale avendo avuto luogo per espressa volontà del nostro Socio.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni inviate in dono all'Accademia durante le ferie, dai Soci Bassani, Cantone, Lokyer, Lorenzoni, Pascal, Pizzetti, Pflueger, Rajna, Ramon y Cajal, Schiaparelli: e dai signori Lombardi e Maillet. Richiama inoltre l'attenzione della Classe sulle opere seguenti: *Regesto biografico Galileiano, dalla edizione nazionale delle Opere*, del prof. Favaro; *Vita e scritti vari di Carlo Linneo*, dono della Università di Upsala; *Relazione della Missione Russa per la misura di un arco di meridiano allo Spitzberg*; *Rapporto scientifico sui risultati zoologici del viaggio polare antartico della « Belgica »*.

Il Socio Capellini offre le seguenti sue pubblicazioni: *Guida del R. Istituto geologico in Bologna*; *Discorso per la solenne Commemorazione di Ulisse Aldrovandi*; *Mastodonti del Museo geologico di Bologna.*

Il Socio Nasini fa omaggio della sua recente pubblicazione: *La Chimica-fisica e il suo passato, quello che è e quello che si propone*, e ne discorre.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica una lettera colla quale la R. Accademia delle scienze svedese ringrazia l'Accademia dei Lincei per la parte presa da quest'ultima alle onoranze tributate a Carlo Linneo.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la Società Reale di Londra; la Società degl'Ingegneri di Parigi; le Società geologiche di Calcutta, di Ottawa, di Sydney, di Manchester; il Museo britannico di Londra; il Museo di storia naturale di Nuova York; il Museo nazionale di Mexico; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; il R. Istituto meteorologico e magnetico di Budapest; gli Osservatorî di San Fernando e di Cambridge Mass.; la Biblioteca della Scuola politecnica di Zurigo.

E. M.